



**Développement de procédés de gravure plasma
innovants pour les technologies sub-14 nm par couplage
de la lithographie conventionnelle avec l'approche
auto-alignée par copolymère à blocs**

Philippe Bezard

► **To cite this version:**

Philippe Bezard. Développement de procédés de gravure plasma innovants pour les technologies sub-14 nm par couplage de la lithographie conventionnelle avec l'approche auto-alignée par copolymère à blocs. Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université Grenoble Alpes, 2016. Français. NNT : 2016GREAT007 . tel-01285071

HAL Id: tel-01285071

<https://theses.hal.science/tel-01285071>

Submitted on 8 Mar 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : **Nano Electronique et Nano Technologies**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Philippe BEZARD

Thèse dirigée par **Gilles Cunge**

préparée au sein du **LTM (CNRS/UJF-Grenoble1/CEA)**
dans l'**École Doctorale EEATS**

Développement de procédés de gravure plasma innovants pour les technologies sub-14 nm par couplage de la lithographie conventionnelle avec l'approche auto-alignée par copolymères à blocs.

Thèse soutenue publiquement le **29 janvier 2016**,
devant le jury composé de :

M. Rémi DUSSART

Professeur des Universités, GREMI/ Université d'Orléans, Rapporteur et
Président du jury

M. Christophe CARDINAUD

Directeur de Recherche, IMN Nantes, Rapporteur

Mme. Claudia LAZARRONI

Maître de conférence, Université Paris 13/LPSM, Examinatrice

M. François LEVERD

Ingénieur, ST Microelectronics Crolles, Examineur

M. Gilles CUNGE

Directeur de Recherche, LTM Grenoble, Directeur de thèse

M. Xavier CHEVALIER

Ingénieur de Recherche, ARKEMA, Invité



*The beautiful thing about learning
is nobody can take it away from
you. - B.B. King*

A mon cher vieux Dieter, parti beaucoup trop tôt

Remerciements

Tout d'abord, j'aimerais remercier mes parents pour m'avoir laissé faire ce que je voulais et accordé leur confiance pendant ces années. Merci de m'avoir fait tel que je suis aujourd'hui, c'est de l'excellent travail ! En toute objectivité, bien sûr.

Mes remerciements vont ensuite à Gilles, qui lui aussi est un « sacré personnage » : bon vivant, blagueur, sachant travailler dans la bonne ambiance, puit de savoir en sciences mais toujours les pieds sur terre et humble, le collègue idéal quoi ! Merci Gilles d'avoir accepté d'être mon directeur de thèse même quand tu as vu arriver le premier jour un gaillard barbu et pas une jolie blonde ☺. Merci d'avoir aussi vite compris comment je fonctionnais et d'avoir toujours su me diriger efficacement, me laissant autonome quand il le fallait et me ramenant sur les bons rails quand je faisais n'importe quoi. Merci aussi d'avoir fait tant d'efforts pour corriger mes posters, manuscrit de thèse et transparents (un jour je mettrai une conclusion à la fin de chacun d'eux sans qu'on me le dise !... peut-être). Ah, et merci pour les soirées - repas, c'était super bon (comme tu t'en es douté en me voyant « nettoyer » la table).

Un grand merci à Olivier également, pour tout le soutien technique ou autre durant ma thèse alors que tu n'y avais aucun engagement officiel, cela me touche beaucoup. Encore toutes mes félicitations pour ce que tu as réussi à construire avec le LTM ! Tu es l'un des trop rares managers que j'ai rencontré à avoir su garder le contact avec les sciences et les étudiants, agissant ainsi comme un collègue avant tout et comme un directeur de laboratoire quand il le faut. Je ne sais pas si je dois te remercier pour la lettre de recommandation que tu m'as écrite : je ne passe plus les portes avec le melon que j'ai maintenant ! Ahah !

Les deux pouces levés pour Camille et Laurent qui ont fait des miracles de nécromanc... euh ! des prouesses techniques impressionnantes avec l'ancienne 300 mm, me permettant ni plus ni moins de faire ma thèse. Donc, un grand merci à vous deux, vous n'êtes pas pour rien dans tous ces résultats, loin de là !

Merci également à Max pour tout son travail sur les sondes de flux d'ions, RFEA, et toutes ses explications limpides sur à peu près tout et n'importe quoi : un jour, on te trouvera un défaut, Max, on s'y met à plusieurs pour ça !

Il ne faut surtout pas que j'oublie Xavier « la force tranquille » Chevalier ! Merci pour tous tes conseils, explications très pédagogiques et ta patience avec le novice en chimie que je suis (mis à part fabriquer une pile avec un citron et une pièce de 5 centimes ou doser du vinaigre, j'y connais pas grand chose). Merci également d'avoir accepté mon invitation dans mon jury, j'ai bien aimé tes questions car, comme le disait Coluche, « ça fait plaisir de savoir qu'on est compris par des mecs qui comprennent des trucs qu'on comprend pas ».

En parlant de jury, merci à Claudia et François d'avoir été mes examinateurs, Christophe d'avoir été mon rapporteur et tout particulièrement à Rémi pour avoir accepté la double casquette Président du Jury / rapporteur ! Bravo à tous et toutes pour avoir tenu bon jusqu'à la fin de la lecture de ce manuscrit, votre résistance est impressionnante !

Un hommage à toutes mes vict..co-bureaux, qui ont, on ne sait comment, survécu à plusieurs mois ou années à une exposition constante à mon humour ravageur. Donc, mes félicitations et remerciements aux survivants, you made it ! Donc dans l'ordre (je crois) :

- Méli Sa : je me suis pas trompé sur le nombre de « s » ? Je crois qu'on a été co-bureaux que quelques jours, tu t'en es tirée à bon compte, ahah !
- Moritz : un mois, ton dernier, très bonne ambiance et ton pot de départ mec, je ne l'oublierai pas et toi non plus !
- Cécile : je ne sais plus qui est le troll qui t'a mis là, mais je pense qu'il voulait bien rire en exposant une femme toute timide qui vient d'arriver à moi ! Tu t'en es remarquablement bien sortie, j'ai beaucoup apprécié les quelques mois passés ensemble, tes petites histoires, discussions, etc. Je te souhaite bonne

- chance pour le Canada, on reste en contact j'espère ☺!
- Alessandro : on se complétait bien, tu m'apprenais les bases de la Chimie quand je t'apprenais à ne pas être totalement gratuit sur LoL. J'espère que tu t'en sortiras bien dans ta carrière de chimiste, il faut de tout pour faire un monde!
 - Elias : tu te rends compte? Tu es dans mes remerciements! Par contre, je ne sais pas pourquoi, à toi de trouver un truc, ahah! (avoue que ça te manque de te faire charrier en permanence par mes soins délicats)
 - Mathilde : il y a des fois, tu avais des réactions un peu trop semblables aux miennes, ça ne va pas du tout! Il ne manquerait plus que tu fasses comme moi à changer complètement de domaine, genre, je ne sais pas, passer de la méca à la pharmacie... oh, wait! Je déconne : c'était cool, et tous mes vœux de réussite pour ton projet.
 - Mokrane : la fin est proche mec!!! T'as pas intérêt à oublier de m'inviter à ta soutenance, je veux te voir nous ambiancer avec le micro et le jeu de mains!! Bonne chance aux States, montre leur que Chaumont, ça déconne zéro, ahahah!
 - Onintza : j'attends avec impatience ton petit paragraphe en basque où tu te vengeras de toutes mes blagues et mails hautement productifs! Très bonne soutenance au fait, docteur!
 - Jérôme : techniquement, on n'a jamais été co-bureaux, mais je venais tellement souvent dans le tien pour t'embêter que c'est presque pareil! Tu as toujours pris avec beaucoup d'humour toutes mes bêtises pendant ces trois ans, tu mérites un cookie! Courage pour la fin de la rédac', tu vas voir, c'est comme les suppositoires, ça va mieux quand c'est passé (fallait bien que j'en glisse une dernière pour la route) ☺

Il ne faut pas oublier les autres membres du labo pour toutes les discussions et moments sympas : Manu, Eddy, Aurélien, toutes les Sophie, Marc, Benoît, Julien, Kevin, Thibault, Dave, les deux Séb, Paulin, Romu, Emilie, Alexandra, Romain, Michel, les deux Maximes, et tous les autres qui voudraient voir leur prénom ici et qui n'y figurent pas parce que je ne vais pas tous les écrire : ouvrez vos chakras et vous verrez que j'ai pensé à vous et vous remercie également.

Résumé

Français :

Le coût de la poursuite de la miniaturisation des transistors en-dessous de 14 nm demande l'introduction de techniques moins onéreuses comme l'approche auto-alignée par copolymères à blocs (DSA) combinée à la lithographie 193 nm. Étudiée principalement pour des motifs de tranchées (pour les FinFETs) ou de cylindres verticaux (pour les trous de contact, c'est ce cas qui nous intéressera), le polystyrène-*b*-polyméthylmétaacrylate (PS-*b*-PMMA) est un des copolymères à blocs les plus étudiés dans la littérature, et dont la gravure présente de nombreux défis dus à la similarité chimique des deux blocs PS et PMMA. Proposer une solution à ces défis est l'objet de cette thèse.

Dans notre cas où le PS est majoritaire, le principe est d'obtenir par auto-organisation des cylindres verticaux de PMMA dans un masque de PS. Le PMMA est ensuite retiré par solvant ou par plasma, les motifs ainsi révélés dans le PS peuvent être alors transférés en utilisant ce dernier comme masque de gravure. Une couche de copolymères statistiques PS-*r*-PMMA neutralise les affinités du PS/PMMA avec le substrat et permet l'auto-organisation.

Un des problèmes majeurs est le contrôle des dimensions ; traditionnellement, le PMMA est retiré par acide acétique et le PS-*r*-PMMA gravé par plasma d' Ar/O_2 qui aggrandit le diamètre des trous (CD) en consommant latéralement trop de PS. Des temps de recuit acceptables pour l'Industrie donnent au sommet du masque de PS une forme de champignon induisant une dispersion importante des diamètres mesurés (~ 4 -5 nm).

Nos travaux montrent que la dispersion de CD peut être corrigée par plasma en facetant le sommet des motifs. Dans un premier temps, un procédé de retrait du PMMA par plasma continu de H_2N_2 a été développé afin de s'affranchir des problèmes induits par l'acide acétique et les plasmas à base d' O_2 . Ceci a permis de révéler des défauts d'organisation non rapportés dans la littérature à notre connaissance : des films de PS de quelques nanomètres peuvent aléatoirement se trouver dans le domaine du PMMA et ainsi bloquer la gravure de certains cylindres. Afin de graver ces défauts sans perdre le contrôle des dimensions, un procédé composé d'un bain d'acide acétique et d'un plasma synchronisé pulsé de H_2N_2 à faible rapport de cycle et à forte énergie de bombardement a été mis au point. Il permet de retirer le PMMA, facetter le sommet du PS (ce qui réduit la dispersion de CD à moins de 2 nm), graver les défauts et la couche de neutralisation tout en limitant l'agrandissement des trous à moins d'un nanomètre. La dernière difficulté vient des dimensions agressives et du rapport d'aspect important des trous de contact gravés. Afin de limiter la gravure latérale et la consommation des masques, des couches de passivation sont déposées sur les flancs des motifs pendant la gravure mais à des échelles inférieures à 15 nm, ces couches de quelques nanomètres sont trop épaisses et nuisent au contrôle des dimensions. Les plasmas doivent être alors moins polymérisants et la création d'oxydes sur les flancs par ajout d' O_2 doit être évitée.

Enfin, les techniques de détermination des dimensions à partir d'images SEM ne sont plus assez robustes à ces échelles. Afin d'en améliorer la robustesse, des algorithmes de reconstruction d'image et d'anti-aliasing ont été implémentés.

English :

Shrinking transistor's dimensions below 14 nm is so expensive that lower-cost complementary techniques such as Directed Self-Assembly (DSA) combined with 193 nm-lithography are currently being developed. Either organized as trenches for the FinFET's fin or vertical cylinders for contact holes (which is our case study), Polystyrene-*b*-polymethylmethacrylate (PS-*b*-PMMA) is a well-studied block copolymer but introduces challenging etching issues due to the chemical similarities between the PS and PMMA blocks. The aim of this thesis is to overcome those etching challenges.

In our case where PS is the dominant phase, the principle of DSA is to obtain through self-assembly a pattern of vertical cylinders of PMMA inside a mask constituted of PS. PMMA is then removed either by solvent or plasma, revealing the patterns in the PS mask, which will be used as an etching mask for pattern transfer. In order to allow self-assembly, a thin brush layer of random copolymers PS-*r*-PMMA is used to neutralize the affinity of each phase with the substrate.

One of the main issues with DSA is the control of the dimensions (CD control): usually, PMMA is dissolved in acetic acid bath and the brush layer is etched by an Ar/O_2 plasma which increases dramatically the pore's diameter (CD) by laterally etching the PS. Short duration of thermal annealing suitable for the Industry induces some "mushroom" shape at the top of the mask which consequently increases the measured CD dispersion ($\sim 4-5$ nm).

Our work shows that CD uniformity can be corrected by faceting the top of the patterns through plasma etching. As a first step, a dry-etch process for PMMA based on H_2N_2 chemistry has been developed in order to free ourselves from acetic-acid's and O_2 -based plasma's issues. As far as we know, the discovered kind of defects has never been reported in the literature: few nanometer-thick films made of PS can randomly be found in the PMMA's domain, thus delaying the etching of random cylinders. In order to etch those defects without losing the CD control, an other process constituted of an acetic acid bath followed by a synchronously-pulsed H_2N_2 plasma at low duty cycle and high bias power has been developed. This process removes PMMA, facets the top of the PS features (decreasing CD dispersion below 2 nm), etches both the defects mentioned above and the brush layer without increasing the pores' diameters by more than one nanometer. One last etching challenge comes from the aggressive dimensions and the high aspect ratio of the contact holes. In order to limit the lateral etching and the mask consumption overall, passivation's layer are usually deposited on the sidewall of the features during the etching process, but at dimensions below 15 nm, those layers are too thick and cause a CD control loss though they are only few-nanometer thick. The polymerization's capacity of plasmas has to be lowered at this scale and oxidized layer's formation by adding O_2 to the plasma chemistry has to be avoided.

Last but not least, the techniques based on SEM images to determine the pore's dimensions are not robust enough at those scales. In order to gain in robustness, image reconstruction and anti-aliasing algorithm have been implemented.

Table des matières

Table des matières	7
1 Introduction	12
1.1 La technologie CMOS	13
1.1.1 Principe du transistor CMOS	13
1.1.2 Pourquoi réduire les dimensions des transistors ?	14
1.1.2.1 Raisons économiques	14
1.1.2.2 Raisons physiques	15
1.2 Les problèmes posés par la réduction des dimensions	15
1.2.1 Les courants de fuite	15
1.2.2 Matériaux à forte permittivité et électrodes métalliques	16
1.2.3 Les transistors 3D ou FinFET	17
1.3 Principe et limites de la lithographie conventionnelle	17
1.4 Technologies envisagées pour les nœuds avancés.	18
1.4.1 L'extrême UV	18
1.4.2 Le multiple patterning [Semiengineering 2]	19
1.4.3 L'auto-organisation des copolymères à blocs	19
1.4.3.1 Les copolymères à blocs	20
1.4.3.2 Origines et avantages du DSA	20
1.5 Description de l'étude et plan	21
Bibliographie	22
2 Fondamentaux de la Physique des plasmas	23
2.1 Description du plasma et notion élémentaires	24
2.1.1 Principe de quasi-neutralité	25
2.1.2 Utilisation de fréquence RF et impact sur les ions et électrons	25
2.2 Potentiel plasma	25
2.2.1 Les gaines de charge d'espace	25
2.2.1.1 Gaines	25
2.2.1.2 Critère de Bohm	26
2.2.2 Autopolarisation	26
2.2.2.1 Différence de potentiel plasma/surface	26
2.2.2.2 Augmentation de l'énergie des ions par auto-polarisation RF	27
2.3 Types de réacteurs	28
2.3.1 Réacteur capacitif ou CCP	28
2.3.2 Réacteur inductif ou ICP	29
2.4 Les collisions électroniques et physico-chimie d'un plasma	30
2.4.1 Les collisions électroniques	30
2.4.2 Physico-chimie d'un plasma	32
2.4.2.1 Création des espèces réactives	32
2.4.2.2 Pertes des espèces réactives	32
2.5 Principe de la gravure plasma	33

2.5.1	La gravure chimique	33
2.5.2	La gravure physique (pulvérisation)	33
2.5.3	La gravure plasma : synergie ions/neutres	34
2.6	Phénomènes liés à la gravure	34
2.6.1	Anisotropie	34
2.6.2	Sélectivité	35
2.6.3	ARDE	36
2.6.4	Contrôle dimensionnel	36
2.6.5	Dégâts induits par le plasma dus à l'énergie des ions	37
2.6.6	Les effets de charge	37
2.7	Les plasmas ICP pulsés	37
2.7.1	Panorama des plasmas ICP pulsés	37
2.7.1.1	Paramètres d'un plasma ICP pulsé	37
2.7.1.2	Différentes configurations pour pulser un plasma	38
2.7.2	Impact sur la physico-chimie des plasmas	38
2.7.2.1	Influence de la pulsation sur les densités et la température électronique	38
2.7.2.2	Impact de la période OFF sur la période ON, rapport de cycle et fréquence de pulsation	39
2.7.2.3	Impact sur le potentiel plasma et l'énergie des ions	40
2.7.3	Les inconvénients majeurs des plasmas pulsés	40
Bibliographie		42
3 Réacteurs et diagnostics		45
3.1	Le réacteur de gravure ICP	46
3.1.1	Description de l'ensemble	46
3.1.2	Les générateurs RF	47
3.1.3	Les diagnostics rattachés au réacteur	47
3.2	Diagnostics des surfaces	48
3.2.1	La spectroscopie de photoélectrons X	48
3.2.2	Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier	49
3.3	Dispositifs d'analyse morphologique	51
3.3.1	La microscopie électronique à balayage (MEB)	51
3.3.2	Micro-usinage FIB et microscopie électronique à transmission (TEM)	52
3.4	Diagnostics plasma	52
3.4.1	L'analyseur en énergie des ions à champ retardé (RFEA)	52
3.4.2	La sonde de flux ionique	53
Bibliographie		57
4 Métrologie		58
4.1	Mesures d'épaisseur, vitesses de gravure et défektivité	59
4.1.1	Ellipsométrie	59
4.1.2	Mesures de vitesses de gravure	59
4.1.3	Mesure de défektivité	60
4.2	Mesures des dimensions au SEM	60
4.2.1	Méthode de mesure des CD au SEM (ou CD-SEM).	61
4.2.2	Détermination de la robustesse de la méthode	61
4.2.2.1	Impact du seuil d'intensité et du grandissement sur la largeur à mi-hauteur et la valeur moyenne des distributions gaussiennes ajustées.	62
4.2.2.2	Impact de l'astigmatisme sur la largeur à mi-hauteur et la valeur moyenne des distributions gaussiennes ajustées.	64
4.2.2.3	Impact du seuil d'intensité et du grandissement sur l'ajustement des distributions gaussiennes aux distributions mesurées.	65
4.3	Stratégie d'amélioration	67

4.3.1	Visualisation des défauts d'une image SEM	67
4.3.2	Reconstruction d'image SEM : post-traitement	68
4.3.3	Résultats et impact sur la méthode par seuil de détermination des dimensions au SEM.	68
Bibliographie		70
5	Avancement de la recherche sur les copolymères à blocs	71
5.1	L'approche auto-alignée par copolymères à blocs pour la Microélectronique	72
5.1.1	Deux approches pour exploiter les copolymères à blocs	72
5.1.2	Intérêt de l'industrie microélectronique pour le DSA	75
5.1.2.1	Avantages du DSA et premiers essais	75
5.1.2.2	La défektivité	76
5.1.2.3	Le temps nécessaire à l'auto-organisation	76
5.2	Etat de l'art de la gravure du PS- <i>b</i> -PMMA	77
5.2.1	Retrait du PMMA par exposition UV et acide acétique	77
5.2.1.1	Action de l'acide acétique	77
5.2.1.2	Action des UV	77
5.2.1.3	Limites de l'approche par UV et acide acétique	78
5.2.2	Retrait du PMMA par plasma	78
5.2.3	Ouverture de la couche de neutralisation	79
Bibliographie		80
6	Gravure du PS-<i>b</i>-PMMA	82
6.1	Motivations pour le développement d'un procédé plasma de retrait du PMMA pour le PS- <i>b</i> -PMMA	83
6.1.1	Dispersion de CD intrinsèque importante	83
6.1.2	Résidus	83
6.1.3	Mise en place d'une stratégie	84
6.2	Etudes matériaux des effets d'un plasma de H_2 et H_2/N_2 sur le PS- <i>b</i> -PMMA	85
6.3	Gravure du PMMA	87
6.3.1	Influence de H_2 sur le PMMA	87
6.3.2	Importance de N_2 dans le mélange H_2/N_2	88
6.4	Gravure du PS	89
6.4.1	Influence d'un plasma de H_2 sur le polystyrène	89
6.4.2	Mécanismes de gravure de PS hydrogéné	90
6.4.2.1	Hydrogénation et érosion chimique	91
6.4.2.2	Erosion chimique assistée par bombardement ionique	93
6.4.2.3	Pulvérisation chimique	93
6.4.2.4	Pulvérisation chimique rapide	94
6.4.3	Flux d'ions, pression et rapports N_2/H_2	95
6.5	Conditions de parois et nettoyage	97
6.5.1	Les stratégies de contrôle des conditions de parois	97
6.5.2	Stratégie utilisée pour les copolymères à blocs	98
6.6	Mise au point d'un procédé de gravure par plasma de $H_2 N_2$	98
6.6.1	Pression	98
6.6.2	Puissance source et morphologie	98
6.6.3	Origine de l'impact de la puissance source sur la dispersion de CD	100
6.6.4	Facettage et réduction de la dispersion de CD	101
6.6.5	Influence de l'énergie des ions	101
6.6.6	Concentration en N_2	102
Bibliographie		104
7	Défauts	107

7.1	Comment estimer rapidement la densité de défauts	108
7.1.1	Stratégie pour l'étude des défauts	108
7.1.2	Ouverture de la couche de neutralisation par plasma fluorocarboné	109
7.1.3	Estimation de la densité de défauts	111
7.2	Détermination de la nature des défauts	112
7.2.1	Nature des défauts	112
7.2.2	Structure des défauts	113
7.2.3	Recherche de l'origine des défauts	115
Bibliographie		116
8	Combinaison de l'acide acétique et des plasmas pulsés	117
8.1	Acide acétique et plasma d'oxygène : les limites	118
8.1.1	Résidus de PMMA et de PS et microloading	118
8.1.2	Les techniques de cure	121
8.2	Gravure plasma des résidus sans oxygène	123
8.2.1	Caractéristiques plasma souhaitées pour la gravure des résidus de PMMA et le facettage du PS	123
8.2.2	Les plasmas de H_2N_2 synchronisés pulsés	124
8.2.2.1	Plasma de H_2 synchronisé pulsé	124
8.2.2.2	Plasma de H_2N_2 synchronisé pulsé	126
8.2.3	Résultats	128
8.3	Ouverture de la couche de neutralisation	129
8.3.1	Conditions pour la gravure de la couche de neutralisation	129
8.3.2	Résultats	130
Bibliographie		132
9	Transfert dans le masque dur	133
9.1	Transfert dans un masque de SiO_2 [Delalande 2014]	135
9.2	Transfert dans un masque dur de type $Si - ARC$	136
9.2.1	Après acide acétique et plasma Ar/O_2 [Delalande 2014]	136
9.2.2	Après acide acétique et plasma H_2/N_2 synchronisé pulsé	137
9.3	Transfert dans le SOC [Delalande 2014]	137
9.4	Transfert dans le Silicium	138
9.4.1	Avec un masque en SiO_2 [Delalande 2014]	138
9.4.2	Avec un double masque $Si - ARC/SOC$ [Delalande 2014]	140
9.4.3	Transfert direct avec un masque de PS	141
9.5	Conclusion	142
Bibliographie		144
10	Conclusion générale	145
A	Aliasing et anti-aliasing	153
A.1	Traitement du signal et aliasing	154
A.1.1	Qu'est ce que l'aliasing ?	154
A.1.2	Comment réduire l'aliasing ?	154
A.1.3	Cas particulier des images	154
A.2	Différents types d'aliasing en rendu de scène 3D	156
A.2.1	Aliasing géométrique	156
A.2.2	Aliasing de transparence	157
A.2.3	Aliasing au niveau des sous-pixels	157
A.2.4	Aliasing de texture	158
A.2.5	Shader (nuanceur) aliasing	158

A.3	Techniques d'anti-aliasing à échantillonnage	158
A.3.1	Le principe	158
A.3.2	La position des échantillons	159
A.3.3	Types d'échantillons	161
A.3.4	L'aggrégation d'échantillons	161
A.3.5	Comparaison des techniques d'anti-aliasing par échantillonnage	162
A.4	Techniques d'anti-aliasing analytiques	165
A.4.1	Introduction et références	165
A.4.2	Détection de discontinuités	166
A.4.3	Reconstruction des bords des motifs et mélange des couleurs	167
A.4.4	Avantages and désavantages de l' anti-aliasing analytique	167
A.4.5	Comparaison des méthodes d'anti-aliasing analytiques	168
A.5	Conclusion sur l'anti-aliasing	170
Bibliographie		171
B	Reconstruction d'image et super-résolution	172
B.1	La reconstruction d'image et super-résolution d'image unique	173
B.1.1	Introduction aux techniques existantes	173
B.1.2	Algorithmes d'apprentissage et réseaux de neurones	174
B.1.2.1	L'apprentissage d'une machine	174
B.1.2.2	Perceptrons et réseaux de neurones	174
B.1.2.3	Réseaux de neurones convolutionnels pour la super-résolution	175
Bibliographie		178
C	Anti-Aliasing et résolution	179
C.1	Oeil humain et aliasing	180
C.1.1	Acuité visuelle	180
C.1.2	Crénelage de bord	181
C.2	Aliasing, résolution et mouvement	182
C.2.1	Justesse spatiale et résolution	182
C.2.2	Application au cas des images SEM	183
C.3	Conclusion	184
Bibliographie		185

Chapitre 1

Introduction

Introduction Générale et contexte de l'étude

John Bardeen, Walter Brattain et William Schrockley réalisent le premier transistor bipolaire sur monocristal de germanium en 1948. Le premier circuit intégré fabriqué à partir de transistors verra le jour en 1959. 6 ans plus tard, le premier transistor en Silicium est développé par Texas Instruments ce qui ouvrit la voie à la microélectronique sur Silicium. Gordon Moore, un des cofondateurs d'Intel, lance en 1965 son célèbre postulat (« loi de Moore ») selon lequel le nombre de transistors des microprocesseurs sur une puce de Silicium doublerait tous les deux ans, l'augmentation des performances brutes de ces microprocesseurs allant de paire. Cette loi montrant ses limites depuis plusieurs années, les efforts portent de plus en plus sur l'efficacité énergétique des microprocesseurs. Une extension de la « loi de Moore » est appelée « loi de Koomey » et stipule que le nombre d'opérations effectuées par Joule dissipé double environ tous les 1.57 années (figure 1).

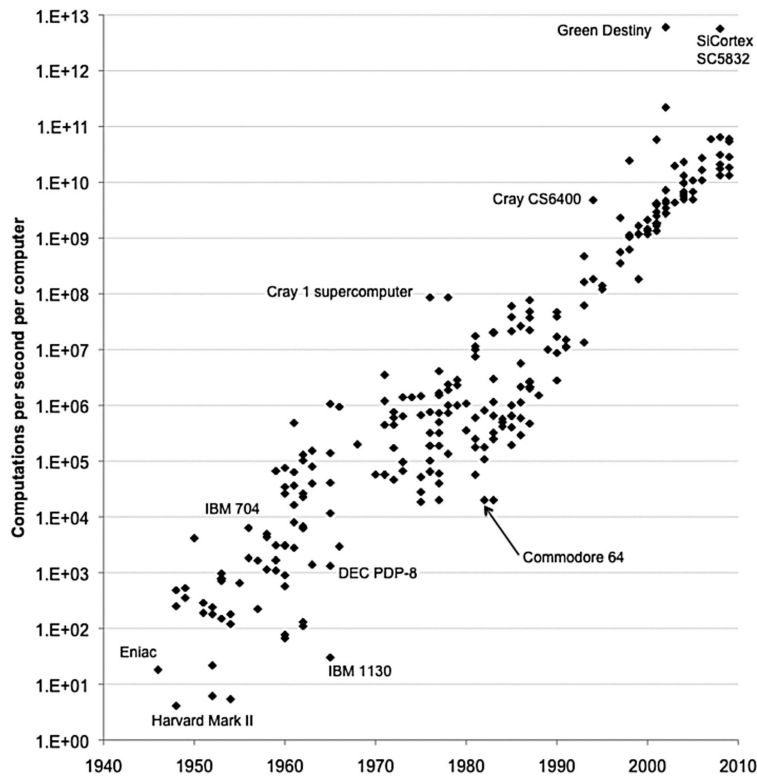


FIGURE 1.1 – Loi de Koomey [Koomey 2011]

Comme la taille d'une puce ne peut pas être augmentée à volonté, l'augmentation du nombre de transistors par puce se concrétise par la miniaturisation de ces derniers. Une feuille de route est publiée chaque année par l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) et rassemble toutes les exigences et prédictions liées à la miniaturisation des transistors.

Pour introduire le travail de cette thèse, une compréhension globale des raisons qui le motivent ainsi que des problèmes auxquels il essaie de répondre semble nécessaire.

1.1 La technologie CMOS

1.1.1 Principe du transistor CMOS

Un semi-conducteur tel que le Silicium ne possède pas de charges libres à proprement parler. Il est possible de lui rajouter deux types de charges via implantation ionique (dopage) : des électrons (dopage de type n, charge négative) ou bien des trous (dopage de type p, charge positive). La technologie actuellement utilisée en Microélectronique est le transistor CMOS (Complementary Metal Oxyde Semiconductor) sur Silicium (figure 2), généralement utilisé par paire (un transistor dopé n et un dopé p) afin de former des portes logiques.

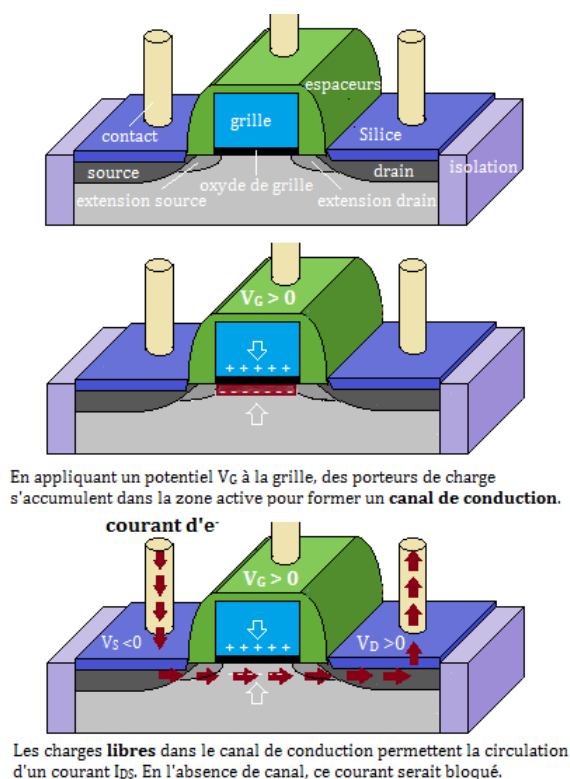


FIGURE 1.2 – Schéma de principe du transistor planaire CMOS

Un transistor CMOS de type n possède 4 zones principales : le substrat (en Silicium dopé p), une source (Silicium dopé n), un drain (Silicium dopé n) et une grille (métal avec son oxyde de grille pour l'isoler du substrat). La grille contrôle le courant passant de la source au drain. En effet, si aucune tension n'est appliquée à celle-ci, aucun courant ne peut circuler entre la source et le drain car le substrat ne possède en l'état aucune charge libre de type n. Si une tension positive suffisante est appliquée à la grille, des charges de type n vont s'accumuler entre la source et le drain, juste sous l'oxyde de grille et former un canal de conduction entre ces deux régions : un courant peut alors s'établir entre la source et le drain, le transistor devient passant. Le cas du transistor CMOS de type p est exactement le même en inversant toutes les polarités. Ainsi, en associant un transistor de type n et un autre de type p, l'un est passant tandis que l'autre est bloquant formant de ce fait une porte logique. Ces portes logiques peuvent être rassemblées pour en former d'autres plus complexes jusqu'à représenter un groupe logique complet (i.e. il est possible de reconstruire toutes les fonctions logiques en utilisant un seul type de porte logique telle que la porte NAND, etc...).

1.1.2 Pourquoi réduire les dimensions des transistors ?

En 2014, Intel présentait son procédé de fabrication de transistor CMOS (FinFET) pour le nœud 14nm. Il existe des raisons aussi bien économiques que physiques qui motivent la réduction des dimensions des transistors sur une puce.

1.1.2.1 Raisons économiques

Il est important de noter qu'aucun microprocesseur n'est fabriqué à l'unité mais par plaque (appelée wafer) de Silicium de taille standardisée (à ce jour, il s'agit d'un disque de 300mm de diamètre et 700µm d'épaisseur). C'est la plaque entière qui voit le procédé de fabrication puis est découpée en puces qui pourront être emballées séparément. Le coût de la puce se réduit donc au prix d'un wafer, du procédé de fabrication sur ce wafer, le tout divisé par le nombre de puces par wafer. A coût de fabrication constant, le plus grand le nombre de puces par wafer, la moins onéreuse est la puce. Il est donc primordial d'un point de vue économique

de maintenir les dimensions de la puce en elle-même aussi petites que possible dans les limites imposées par les contraintes thermiques, mécaniques, etc... et d'autre part d'augmenter la taille des wafers (300 mm de diamètre actuellement).

Typiquement, quand une nouvelle technologie est introduite, le coût par wafer augmente dans un premier temps de 20 à 25% environ [Semiengineering 1]. L'optimisation des procédés et une meilleure compréhension de ces derniers vont à terme améliorer le rendement par puce et le temps d'activité du système. Avec le temps, les équipements disponibles sont plus fiables et moins coûteux à l'emploi. Ainsi, le coût du wafer diminue. La transition a réellement lieu lorsque le coût par transistor avec le nouveau procédé devient inférieur à celui de l'ancienne technologie. A mesure que les procédés de fabrication deviennent de plus en plus complexes, il est de moins en moins évident d'atteindre les réductions de coûts promises par chaque nouvelle technologie tandis que les risques dus à la hauteur de l'investissement financier incitent de nombreuses compagnies à retarder l'adoption de telles technologies.

1.1.2.2 Raisons physiques

Historiquement, la performance d'un transistor (i.e. son délai), sa tension d'opération et le courant qui le traverse ont toujours été réduits en même temps que le facteur géométrique. Cela avait pour effet de réduire quadratiquement la consommation énergétique du transistor de telle sorte que la densité de puissance sur l'ensemble du micro-processeur restait constante en dépit de l'augmentation de la densité de transistor (Loi de Moore). Ce phénomène, nommé « Dennard scaling » a été codifié par Robert Dennard et une équipe de chercheurs d'IBM en 1974 [Computer History 1].

1.2 Les problèmes posés par la réduction des dimensions

« Dennard scaling » n'a pas survécu au début des années 2000 [Extremetech 1] et à la réduction des dimensions des transistors à moins de 100nm car la performance ne pouvait plus être augmentée par la géométrie seulement et la consommation énergétique est devenue un véritable problème. En 2005, le consensus était que pour le nœud 65nm et au-delà, il ne serait plus possible d'augmenter simultanément la densité des transistors, leur vitesse et réduire leur consommation lors des transitions d'état. Un compromis devrait être fait entre densité, puissance et performance. De nombreuses difficultés telles que les courants de fuite et la dissipation de chaleur sont apparues et demandent une adaptation des dispositifs à ces échelles par un changement des matériaux utilisés ou bien de l'architecture même du transistor [Realworldtech 1].

1.2.1 Les courants de fuite

La consommation d'un transistor est la somme de deux contributions – l'une statique, due aux courants de fuite à travers le transistor et l'autre dynamique, due à la transition entre l'état ON et OFF des transistors. Au fur et à mesure que leur taille était réduite, les fuites des transistors sont passées du statut de nuisance mineure à celui de problème sérieux.

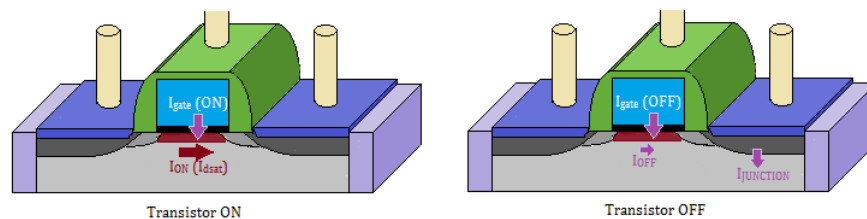


FIGURE 1.3 – Courants de fuite dans un transistor

Idéalement, lorsqu'un transistor est ON, le courant I_{ON} devrait être élevé et aucun courant ne devrait passer entre la source et le drain lorsqu'il est dans l'état OFF. Des valeurs élevées pour I_{ON} signifient que le transistor peut opérer à des fréquences plus élevées. Malheureusement, des transistors plus rapides impliquent généralement davantage de fuites ce qui est problématique. On distingue plusieurs types de fuite (figure 3) : fuite par l'oxyde de grille (I_{gate}) par courant tunnel, courant sous le seuil (I_{OFF}) où les charges se propagent

entre la source et le drain et enfin la fuite par la jonction ($I_{junction}$) vers le corps du transistor.

La performance d'un transistor peut être améliorée en utilisant un oxyde de grille plus fin, ce qui entraîne davantage de fuite (la raison pour laquelle les transistors les plus rapides ont le plus de fuite). Si ce n'était pas un problème avant le nœud 130nm, cela a empêché la plupart des fabricants de réduire l'épaisseur au-delà de 1nm. Les fuites sous le seuil augmentent exponentiellement dès lors que la tension de seuil (i.e. la tension de transition entre ON et OFF, typiquement contrôlée par le dopage de ce dernier) décroît – ce qui ne peut être évité lorsqu'on essaye de réduire la tension d'alimentation. La puissance dynamique est proportionnelle au carré de la tension, tant et si bien que même une réduction légère de la tension d'alimentation améliore nettement l'efficacité énergétique. Malheureusement, les CMOS classiques sont inefficaces à des tensions inférieures à 1V (dû au gap du Silicium) et les erreurs commencent à être nombreuses.

Les améliorations les plus significatives des années 2000 viennent de l'introduction de nouveaux matériaux et de nouvelles architectures de transistors au sein de la filière CMOS sur Silicium. Pour le nœud 90nm, Intel commença à s'intéresser à l'ingénierie des contraintes pour le Silicium, ce qui accroît la mobilité des porteurs de charge dans le canal du transistor, augmentant de ce fait le courant et la performance du transistor. Au nœud 45nm, Intel réalisa l'intégration de matériaux à forte constante diélectrique (High-k, par exemple du HfO_2) et d'électrodes métalliques afin d'améliorer les performances sans compromis au niveau des fuites. [Realworldtech 1]

1.2.2 Matériaux à forte permittivité et électrodes métalliques

Le principe même des transistors modernes est basé sur des champs électriques. Ces derniers contrôlent la quantité de charges qui peuvent circuler de la source au drain et ainsi déterminer si le transistor est ON ou OFF. La permittivité d'un matériau (quantifiée par la valeur k) représente sa capacité à laisser passer un champ électrique. De façon générale, un matériau dit « low-k » à faible permittivité bloque les champs électriques tandis qu'un matériau « high k » à forte permittivité les laisse traverser (c'est l'inverse pour les charges). La valeur de référence qui permet de déterminer si un matériau est low- ou high-k est la permittivité de l'oxyde de Silicium ($k=3.9$).

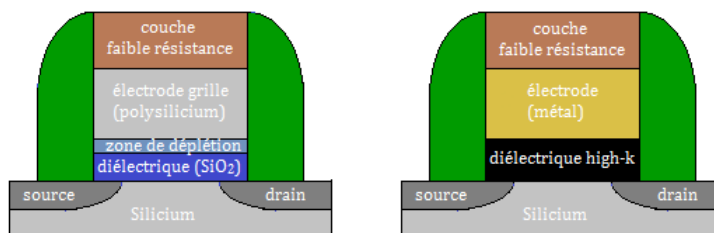


FIGURE 1.4 – Schéma très simplifié des matériaux dans un transistor

La figure 4 montre deux transistors : à gauche, un transistor utilisant du SiO_2 comme oxyde de grille, à droite un transistor « high-k metal gate ». A titre de référence, dans le procédé de fabrication 65nm d'Intel, l'épaisseur de l'oxyde était de 1.2nm : les charges peuvent passer la grille par effet tunnel, ce qui induit des fuites. Rajoutons à cela qu'en opération, une petite région entre l'oxyde et la grille se trouve appauvrie en charges, ce qui dégrade davantage les performances. Les oxydes de grille à haute permittivité utilisés sont généralement à base d'Hafnium (Hf), déposés par ALD (Atomic Layer Deposition) afin de garantir une épaisseur uniforme. Avec une valeur $k \sim 25$ (plus de six fois supérieure à celle du SiO_2), HfO_2 augmente également l'effet de champ (qui contrôle le canal source-drain), ce qui permet d'utiliser un oxyde plus épais (~ 2.5 nm) en gardant un couplage constant. Cette combinaison augmente I_{ON} et diminue les fuites par la grille. Une fine couche de métal (TiN par exemple) est rajoutée à l'électrode d'une part pour compenser l'incompatibilité entre le HfO_2 avec le matériau qui compose l'électrode (la composition de l'électrode métallique est différente pour des nMOS et des pMOS) et d'autre part pour supprimer la zone de déplétion de charge à la périphérie de l'oxyde. Ceci permet in fine un meilleur contrôle sur le canal entre la source et le drain, améliorant de ce fait I_{ON} et réduisant les fuites sous le seuil. [Realworldtech 1]

1.2.3 Les transistors 3D ou FinFET

En dépit de toutes les techniques et évolutions déjà exposées, les fuites et le manque de contrôle de la grille sur le canal consécutif à une réduction des dimensions restent problématiques. Pour diminuer l'importance de ces fuites, le canal est lourdement dopé, ce qui rend l'ensemble du dispositif bien plus sensible à la variabilité intrinsèque à tout procédé de fabrication (principalement les fluctuations statistiques de dopants implantés). Arrivés en production courant 2011, les FinFET (figure 5) proposent une géométrie différente de celle du transistor planaire. Au lieu de former la grille au-dessus du canal du transistor, un FinFET « tri-gate » recouvre le canal par la grille sur trois côtés, ce qui apporte un meilleur contrôle électrostatique du canal [Realworldtech 2].

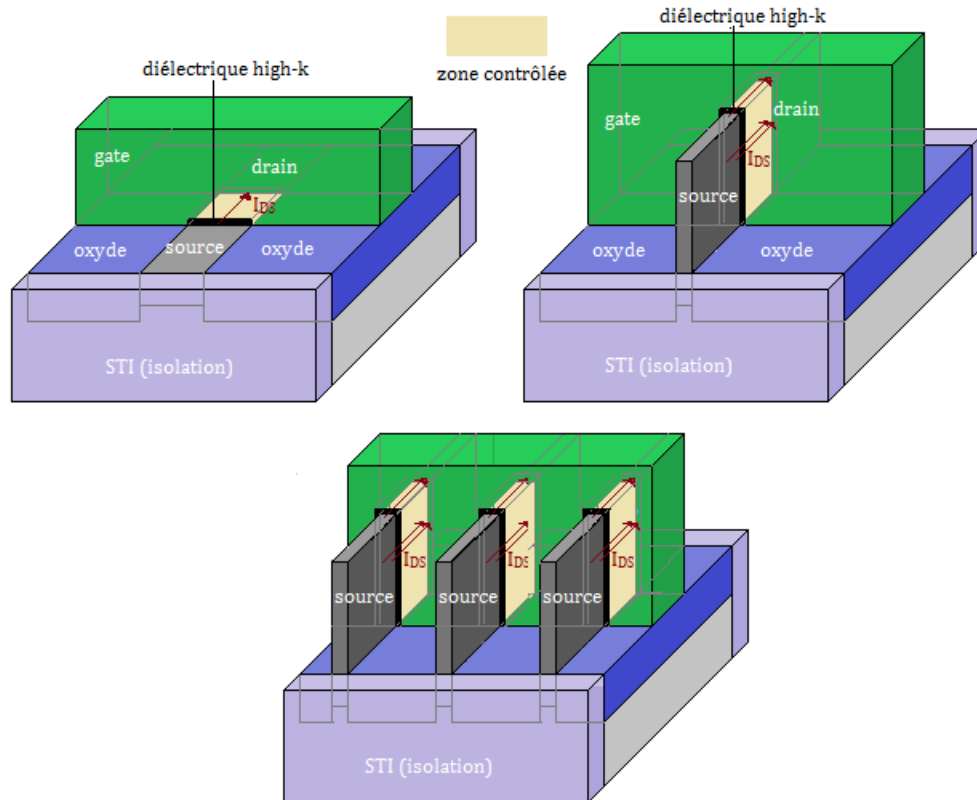


FIGURE 1.5 – Transistor planaire et FinFET

Il est même possible de placer plusieurs ailerons (« fins » en anglais) en parallèle augmentant de ce fait le courant source-drain par grille. Maintenant qu'une connaissance basique des dispositifs utilisés ainsi que leur raison d'être est acquise, les méthodes de fabrication de ces derniers peuvent être expliquées.

1.3 Principe et limites de la lithographie conventionnelle

Le procédé de lithographie se base traditionnellement sur l'utilisation de résines photosensibles et l'insolation de ces dernières par des rayons UV à travers un masque où figurent les motifs à reproduire dans la couche mince de résine. La résine insolée (dans le cas d'une résine dite « positive ») ou bien la résine non insolée (dans le cas d'une résine « négative ») est ensuite développée par bain chimique. La résine sert ainsi de masque pour réaliser un transfert des motifs dans le substrat sous-jacent par gravure plasma (figure 6).

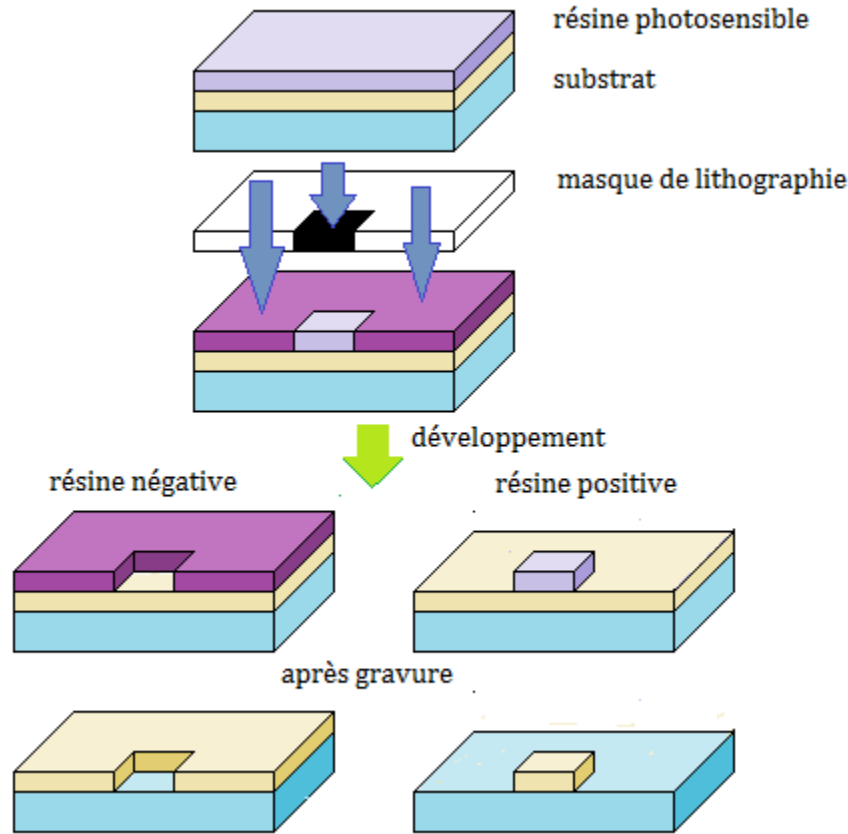


FIGURE 1.6 – Principe d'un procédé à base de lithographie 193nm

La résolution des motifs lithographiés accessible via ces techniques dépendent à la fois de la résine et de la longueur d'onde utilisée. Plus la longueur d'onde est faible, plus la résolution accessible est importante comme le présente une des équations de Rayleigh :

$$R = k_1 \frac{\lambda}{N_A}$$

avec R la taille des motifs accessible, k_1 le facteur de résolution, λ la longueur d'onde employée et N_A l'ouverture numérique du dispositif.

La lithographie actuelle emploie une longueur d'onde de 193nm par immersion (l'immersion permet d'augmenter l'ouverture numérique et donc d'atteindre des résolutions plus agressives). Si on utilise l'équation de Rayleigh par exemple pour une longueur d'onde de 193 nm, une ouverture numérique de 0.93 et un facteur de résolution de 0.25, on obtient des motifs théoriques de 53 nm. Or les résolutions recherchées de nos jours sont de quelques nanomètres, il est donc nécessaire d'utiliser des approches complémentaires afin d'augmenter la résolution mais leur introduction a un coût de moins en moins négligeable. [Simakuvar 2012]

1.4 Technologies envisagées pour les nœuds avancés.

1.4.1 L'extrême UV

La méthode la plus directe pour augmenter la résolution est l'utilisation de longueurs d'ondes plus courtes (13nm qui se situe dans la zone appelée « UV extrêmes » ou « rayons X mous »). Les équipements d'exposition pour de telles longueurs d'onde (scanners) sont encore très récents et de nombreuses améliorations sont à venir. En effet, dans l'UV lointain, les rayonnements sont absorbés par la matière sur des distances typiquement de l'ordre du nanomètre ce qui exclut l'utilisation de lentilles pour la focalisation des faisceaux. L'utilisation

de miroirs n'est pas exempt de problèmes car leur taux d'absorption n'est pas nul non plus à ces longueurs d'ondes (le taux de réflexion typique est de l'ordre de 0.7) et le dépôt de résidus carbonés issus du dégazage des résines photosensibles renforce le problème. L'utilisation de plusieurs miroirs afin d'améliorer l'ouverture numérique du dispositif et ainsi la résolution des motifs implique une augmentation des pertes en énergie du faisceau incident (4 miroirs de coefficient de réflexion 0.7 donnent un rendement de 0.7^4 soit environ 24%). Pour garder des durées d'exposition raisonnables, il est nécessaire d'utiliser des sources d'une puissance de l'ordre de 200W, ce qui est toujours au-dessus de ce qui est disponible. De très grands efforts sont faits pour atteindre ces prérequis et des scanners EUV sont déjà disponibles, mais les coûts de ces outils restent très élevés.

1.4.2 Le multiple patterning [Semiengineering 2]

En l'absence de sources EUV, l'industrie utilise massivement des techniques d'exposition multiples appelées « multiple patterning », le principe de l'une d'entre elle (variante auto-alignée appelée Self-Aligned Double Patterning - SADP) est d'alterner des étapes de lithographie et de gravure comme détaillé sur le schéma ci-dessous (fig.7).

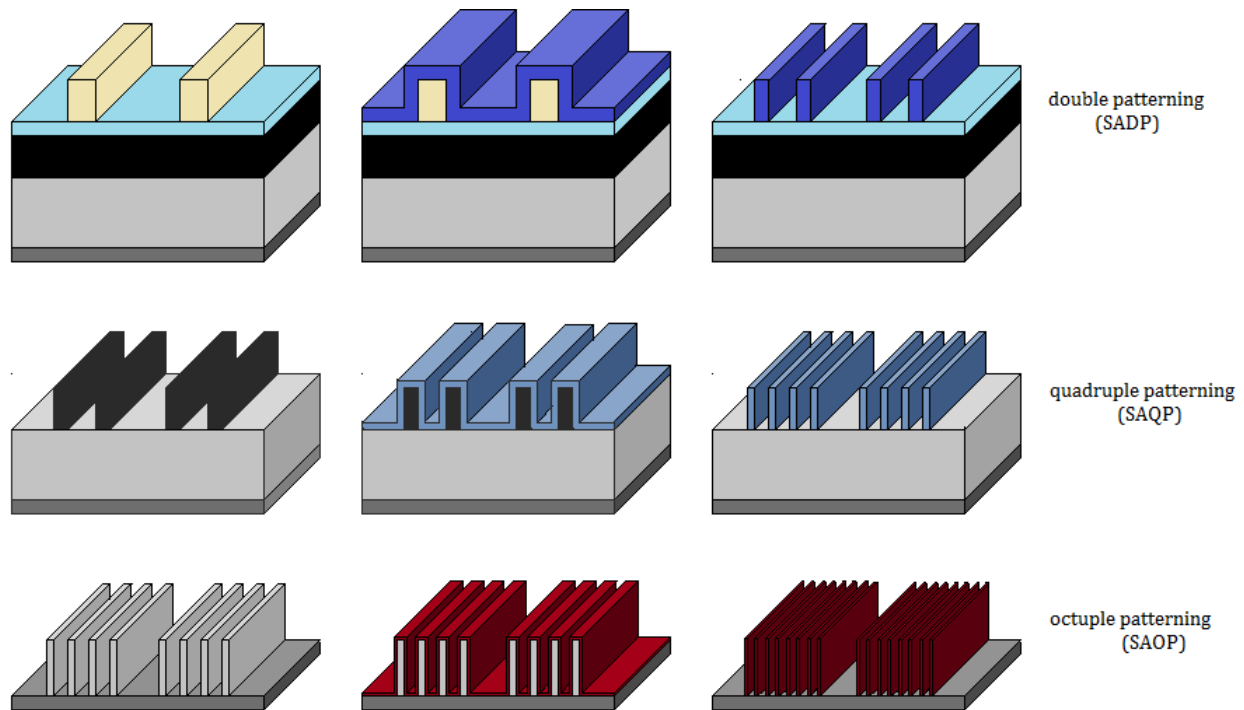


FIGURE 1.7 – Exemples de procédés de lithographie auto-alignés à exposition multiple

Le motif initial reçoit un dépôt uniforme d'épaisseur déterminée (qui pourra être corrigée et lissée par gravure latérale). Une gravure très anisotrope permet de retirer les couches supérieures du dépôt tout en contrôlant son épaisseur sur les flancs. Le cœur de résine (« mandrin ») est gravé sélectivement par rapport au dépôt une fois ce premier exposé au plasma. Il reste alors uniquement les flancs déposés qui ont la moitié de la période initiale : la résolution est ainsi doublée. On peut réitérer ce principe (quadruple patterning ou SAQP) mais le contrôle de l'ensemble du procédé devient de plus en plus délicat. De plus, la nécessité d'utiliser plusieurs masques d'exposition augmente sensiblement le coût global du procédé.

1.4.3 L'auto-organisation des copolymères à blocs

Toutes les méthodes précédemment décrites ont leur coût comme principal désavantage, ce qui réduit l'attrait économique lié à la réduction des dimensions des transistors. Tant et si bien que le gain en performance

en passant du noeud 28nm au noeud 20nm (non FinFET) n'a pas été jugé suffisant pour compenser le surcoût de fabrication. On commence à observer une inversion de tendance pour le coût unitaire des transistors ces dernières années : l'introduction de procédés toujours plus complexes et coûteux pour réduire les dimensions augmente le coût unitaire du transistor. L'auto-organisation par copolymères à blocs (ou DSA - Directed Self-Assembly) [Semiengineering 3] est une des approches les plus prometteuses afin de garder les coûts de fabrication suffisamment bas et permettre de développer des procédés économiquement viables pour des transistors de 7 nm ou moins.[Semiengineering 4]

1.4.3.1 Les copolymères à blocs

Les copolymères à blocs sont composés d'au moins deux blocs chimiquement distincts, reliés entre eux par une liaison covalente. Ils ont la particularité de pouvoir s'auto-assembler en morphologies nano-structurées telles que des cylindres, sphères ou lamelles. Ils sont devenus des outils versatiles pour organiser de la matière à l'échelle du nanomètre. Les structures organisées sont générées par la séparation des micro-phases dirigée par les différences chimiques entre les composants. La synthèse chimique de ces molécules contrôle la taille, la forme et l'arrangement des motifs, qui à leur tour vont affecter les propriétés macroscopiques mécaniques, rhéologiques et optiques du substrat. L'emploi principal des copolymères à blocs en Microélectronique serait la création de masques à forte résolution permettant la gravure des ailerons (Fin) des FinFET et la création des trous de contact pour la source, la grille et le drain (qui voient leurs dimensions réduites en même temps que ces derniers). La création des Fin peut se faire via une organisation lamellaire des copolymères à blocs tandis que les trous de contact peuvent être formés à partir d'une organisation cylindrique verticale. Le schéma suivant (fig. 8) illustre ce principe.

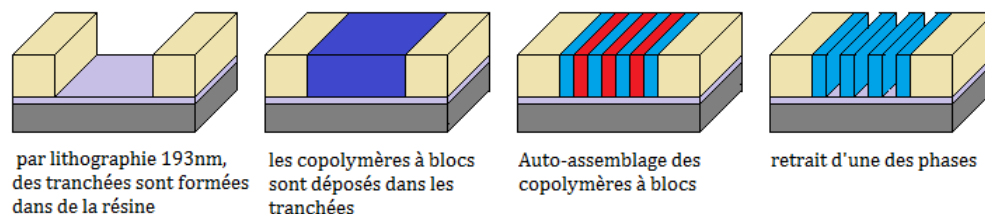


FIGURE 1.8 – Principe d'un procédé DSA pour la formation des ailerons de FinFET.

Les copolymères sont organisés selon la morphologie souhaitée, avant le retrait d'une de ces deux phases. Le copolymère restant sert alors de masque de gravure, permettant le transfert des motifs formés par l'auto-organisation dans un masque dur qui sera lui utilisé pour le reste du procédé.

1.4.3.2 Origines et avantages du DSA

Les copolymères à blocs sont étudiés depuis les années 70 et ont été sérieusement considérés pour la lithographie ces quinze dernières années. Une grande partie de la recherche est relativement peu onéreuse, ce qui a alimenté l'essentiel de l'intérêt pour cette technologie. A ce jour, la résolution de chacune des phases n'apparaît plus comme un problème, la longueur et la chimie aux extrémités des molécules étant bien contrôlée et comprise. L'orientation des motifs souhaitée est obtenue via l'utilisation de structures guides possédant une affinité particulière avec une seule des deux phases. C'est l'ingénierie des surfaces pour une orientation plus efficace et moins défectueuse qui fait l'objet de la plus grande attention et qui a jusqu'à présent permis de réduire la durée de tels procédés à des valeurs proches de celles rencontrées habituellement en production. La limitation principale des copolymères à blocs (et des matériaux à séparation de phase en général) est la dépendance de la largeur du motif avec le pitch (période). Le pitch et la largeur de ligne sont déterminés par la taille de la molécule. Il y a 10 ans, ceci aurait marqué la fin des études, mais aujourd'hui, les lignes à pitch fixe sont devenues standard vu qu'il s'agit des seuls motifs pouvant être imagés à la limite de la résolution de la lithographie conventionnelle. Les concepteurs de puces ont déjà été contraints d'intégrer ces nouvelles règles de dessin à leurs outils et de s'en accommoder. Comme les différentes stratégies utilisées pour le double patterning, le DSA peut être utilisé pour le dédoublement de lignes mais sans rajouter d'étapes d'exposition. En théorie, le DSA permet un meilleur contrôle et un nombre d'opérations réduit – et par conséquent un

coût plus faible – que les techniques exploitant des dépôts sur les flancs. Les trous de contacts sont connus pour être les structures les plus difficiles à imager. L’approche auto-alignée par copolymères à blocs permet de créer des trous de contacts réguliers de très petite dimension au sommet de structures guides irrégulières plus larges (qui auront été créés par lithographie optique).

1.5 Description de l’étude et plan

Le système chimique le plus étudié est le polystyrène –block– polyméthylmétacrylate (PS-*b*-PMMA). Dans notre cas, le PS-*b*-PMMA est organisé en cylindres verticaux (pour la formation de trous de contact). Malgré de nombreuses publications à ce sujet, la gravure de tels dispositifs reste à ce jour très délicate et mal maîtrisée tant en terme de contrôle des dimensions que de compréhension fondamentale des mécanismes en jeu. L’objectif de cette thèse est d’apporter une compréhension des mécanismes de gravure dans des dispositifs à des échelles inférieures à 14nm et de mettre à profit les connaissances acquises pour le développement d’un procédé de gravure. Ce manuscrit est organisé en chapitres courts suivis d’annexes reliées au chapitre 4. La première partie du manuscrit comprend les chapitres 2 à 5 et rassemble les connaissances nécessaires afin de comprendre la deuxième partie qui elle rassemble les principaux résultats de cette thèse. Dans la première partie, nous rappellerons les bases de la physique des plasmas et de la gravure plasma (chapitre 2). Le dispositif expérimental et les techniques de diagnostics employées seront ensuite détaillés (chapitre 3). Etant données les dimensions recherchées, certaines de ces techniques de caractérisation et la métrologie en général montrent leurs limites, qui seront exposées ainsi que les stratégies d’amélioration envisageables (chapitre 4). L’avancement des recherches et les difficultés majeures rencontrées dans la littérature pour le PS-*b*-PMMA seront enfin présentés (chapitre 5). Enfin, dans la seconde partie, un procédé de gravure du PMMA par plasma dans le cas du PS-*b*-PMMA sera proposé (chapitre 6), révélant une forme de défektivité inhérente aux copolymères à blocs qui par la suite sera étudiée (chapitre 7). Les connaissances ainsi acquises sur les mécanismes de gravure seront mises à profit pour le développement d’un procédé de gravure après une reconstruction de surface par solvant (chapitre 8). Pour terminer, un chapitre sera consacré au transfert des motifs dans les masques durs (chapitre 9) avant la conclusion générale de ce manuscrit.

Bibliographie

- [Koomey 2011] Koomey, J.G.; Berard, S.; Sanchez, M.; Wong, H., "Implications of Historical Trends in the Electrical Efficiency of Computing," in Annals of the History of Computing, IEEE , vol.33, no.3, pp.46-54, March 2011
- [Semiengineering 1] http://semiengineering.com/kc/knowledge_center/Impact-of-lithography-on-wafer-costs/210
- [Semiengineering 2] <http://semiengineering.com/self-aligned-double-patterning-part-one/>
- [Semiengineering 3] <http://semiengineering.com/integrating-dsa/>
- [Semiengineering 4] <http://semiengineering.com/why-dsa-is-cost-effective-for-7nm-and-below/>
- [Extremetech 1] <http://www.extremetech.com/computing/116561-the-death-of-cpu-scaling-from-one-core-to-many-and-why-were-still-stuck>
- [Computer History 1] <http://www.computerhistory.org/semiconductor/timeline/1974-Scaling.html>
- [Realworldtech 1] <http://www.realworldtech.com/intel-45nm-hkmg/>
- [Realworldtech 2] <http://www.realworldtech.com/intel-22nm-finfet/>
- [Simakuvar 2012] https://www.youtube.com/watch?v=_bhEDQzNQ-c

Chapitre 2

Fondamentaux de la Physique des plasmas

Un plasma est un milieu gazeux composé d'espèces neutres, de particules chargées (ions, électrons) et de photons ; il s'agit de l'état de la matière le plus présent dans l'univers ($\sim 99\%$). Une de ses particularités est d'être globalement électriquement neutre. Les plasmas sont définis par leur densité électronique n_e , en espèce.cm^{-3} , ainsi que leur température électronique T_e , en eV. Le degré d'ionisation, est défini par le rapport :

$$\alpha = \frac{n_i}{n_i + n_{\text{gaz}}}$$

Le degré d'ionisation permet de distinguer deux types de plasma :

- Les plasmas « chauds » fortement ionisés ($\alpha = 1$)
- Les plasmas « froids » faiblement ionisés ($\alpha \ll 1$)

En Microélectronique, seuls les plasmas froids sont exploités pour des applications de dépôts, traitements de surface, gravure entre autres. Ces plasmas ont un taux d'ionisation faible (environ 10^{-4}) et ne sont pas à l'équilibre thermodynamique (la température des électrons est nettement supérieure à celle des ions et des radicaux ou molécules du plasma).

2.1 Description du plasma et notion élémentaires

Un gaz contient quelques rares électrons libres qui peuvent être accélérés à des énergies de l'ordre de quelques eV par un champ électrique. Ces électrons énergétiques vont induire des collisions inélastiques avec les espèces neutres du gaz : ionisantes (produisant ainsi des paires électrons – ions) ou dissociatives (produisant des radicaux, espèce chimique neutre réactive). Ces réactions produisent des espèces dans des états excités qui vont retourner à leur état fondamental en émettant des photons. Afin de contenir le plasma ainsi créé dans nos laboratoires, le champ électrique est appliqué à un gaz enfermé dans un réacteur et ce champ est maintenu en permanence par application de puissance RF ou micro-onde afin de compenser les pertes en paires électron/ion sur les parois du réacteur. La puissance étant absorbée par les électrons ces derniers atteignent des températures importantes de plusieurs 10000 K. Cela fait que les plasmas étudiés sont « hors équilibre thermodynamique » c'est-à-dire qu'ils atteignent un état stationnaire dans lequel la température électronique est très élevée devant les températures des ions et du gaz, qui avoisinent la température ambiante. En effet, le transfert d'énergie d'un électron à une particule lourde lors des collisions élastiques est très peu efficace du fait de la différence de masse importante entre ces deux espèces. Par conséquent, les électrons ont une température très élevée mais ne sont pas capables de se thermaliser avec les espèces neutres ou les ions du plasma. Au contraire, le transfert énergétique entre les ions et les espèces neutres est efficace car leurs masses sont comparables. De plus, les radicaux effectuent de nombreuses collisions avec les parois du réacteur de sorte que leurs températures tendent à s'équilibrer avec la température de ces dernières. Ainsi T_e est de l'ordre de 35 000 K et $T_i \approx T_g$ est typiquement 300 K-2000 K. Une bonne approximation dans les plasmas consiste donc à considérer chaque espèce à l'équilibre thermodynamique avec elle-même. Cela signifie par exemple que les électrons dans un plasma haute densité à basse pression ont une distribution de vitesse qui est assimilée à une Maxwellienne avec une température T_e :

$$f(E) = n_e \frac{2}{\sqrt{n}} T_e^{-\frac{3}{2}} \sqrt{E} e^{-\frac{E}{kT_e}}$$

La connaissance de $f(E)$ permet notamment de calculer par intégration la valeur moyenne de plusieurs grandeurs importantes en gravure comme la vitesse thermique des électrons V_e et leur flux thermique Γ_e :

$$\overline{V_e} = \sqrt{\frac{8kT_e}{\pi m_e}}$$

$$\Gamma_e = \frac{1}{4} n \overline{V_e}$$

Le flux thermique d'une espèce représente le nombre de particules perdu par unité de temps et de surface. Cette grandeur nous sera utile par la suite.

2.1.1 Principe de quasi-neutralité

Un plasma n'existe que s'il est quasiment neutre ce qui implique qu'il doit se protéger des perturbations de potentiel. Par exemple, si suite à une perturbation une région du plasma se trouve enrichie en charge positive ou négative, une autre région se trouve automatiquement appauvrie en charges du même signe et donc indirectement enrichie en charges du signe opposé. Ces deux charges d'espaces représentent une différence de potentiel et un champ électrique apparaît pour rétablir l'équilibre des charges (les charges + d'une des zones sont attirées par les charges – de l'autre et vice versa) et donc la neutralité électrique. Le plasma va donc toujours adapter son potentiel de manière à conserver l'équilibre entre les charges positives et négatives du gaz neutre dont il est issu. Ainsi, sur une échelle macroscopique (c'est-à-dire pour des dimensions supérieures à la longueur de Debye [Lieberman 2005]) la condition de neutralité du plasma s'écrit :

$$n_{i+} \approx n_e + n_{i-}$$

En supposant la densité d'ions négatifs négligeable, il vient :

$$n_i \approx n_e$$

Cette condition est une des principales caractéristiques du plasma. Elle va fixer la répartition de potentiel dans le système.

2.1.2 Utilisation de fréquence RF et impact sur les ions et électrons

L'utilisation de puissance RF est imposée par l'utilisation de parois et de substrat isolants. Aux fréquences de 13 MHz utilisés, le comportement des ions et des électrons est complètement différent en raison de leur différence de masse (donc d'accélération). Grossièrement les ions ne peuvent pas suivre les variations RF des champs électriques à cause de leur inertie alors que les électrons le peuvent. La capacité de réponse des électrons/ions à une perturbation électromagnétique rapide est donnée par leur fréquence plasma respective. Par exemple, pour les électrons, considérons une densité n_0 de particules chargées de masse m , de charge électrique e , et imaginons que nous puissions décaler le nuage d'électrons d'une distance x par rapport aux ions que nous supposons fixes (Figure ci-dessus).. Un champ électrostatique va apparaître alors pour restaurer la quasi neutralité du plasma. Il est alors simple de montrer que le nuage d'électrons se met à osciller de manière périodique autour du nuage d'ions à une fréquence connue sous le nom de fréquence plasma électronique :

$$f_P = \frac{\omega_P}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{e^2 n_0}{m \epsilon_0}}$$

La fréquence plasma pour des électrons est de l'ordre du GHz. La signification physique de cette grandeur est qu'elle caractérise le temps de réponse des électrons à une perturbation électromagnétique. Ainsi il apparaît que les électrons n'ont aucun mal à suivre les oscillations d'un champ électrique à 13.56 MHz. La même chose ne peut pas être dite des ions dont les masses nettement plus élevées donnent des fréquences plasma de l'ordre du MHz, tant et si bien que seuls les ions les plus légers (hydrogène et hélium) sont sensibles aux variations temporelles de potentiel, les ions plus lourds ne voient qu'une valeur moyenne dans le temps des potentiels.

2.2 Potentiel plasma

2.2.1 Les gaines de charge d'espace

2.2.1.1 Gaines

Etant donné leur masse plus faible, la température des électrons est plus élevée que celle des ions. Le flux thermique d'électrons perdus aux parois du réacteur est ainsi plus élevé que celui des ions. Si aucun phénomène de contre-réaction n'existait pour compenser cela, le plasma se chargerait positivement et le principe de quasi-neutralité ne serait rapidement plus respecté, provoquant l'extinction du plasma. Toutefois, au fur et à mesure que le plasma perd des électrons aux parois, une différence de potentiel électrique apparaît entre les parois (recevant des électrons) et le plasma (perdant les électrons et devenant de plus en plus chargé

positivement). Cette chute de potentiel prend place dans une petite région de charge d'espace positive appelée gaine qui va permettre de réduire le flux d'électrons perdus en surface.

Le champ électrostatique ainsi créé dans la gaine va confiner dans le plasma une grande partie des électrons incidents, les moins énergétiques, et accélérer les ions vers les surfaces (ce qui rend les plasmas très intéressants pour la gravure). Bien entendu, si trop d'électrons venaient à être repoussés, le plasma perdrait alors plus d'ions que d'électrons, ce qui réduirait alors la différence de potentiel paroi/plasma, laissant passer davantage d'électrons, ce qui augmenterait à nouveau la différence de potentiel et ainsi de suite. La chute de potentiel dans la gaine s'adapte donc automatiquement de manière à perdre autant d'électrons que d'ions sur les surfaces exposées au plasma. L'épaisseur de ces gaines est très faible par rapport aux dimensions du réacteur ($50\mu m - 1cm$).

2.2.1.2 Critère de Bohm

Il a été vu plus tôt que lorsqu'une séparation de charges de signes différents apparaît dans le plasma, un champ électrostatique compense et rapproche les deux charges d'espace. Ceci s'applique aussi bien aux couples ion/électron. L'agitation thermique des électrons étant élevée ils tendent à diffuser plus vite que les ions vers les parois. Un champ électrique ambipolaire se forme donc : il freine la diffusion des électrons et accélère celle des ions en direction des parois. Lorsque l'énergie dirigée des ions approche de l'énergie thermique des électrons une réelle séparation de charge peut se produire menant à la formation de la gaine (dans laquelle les ions sont accélérés vers la surface et les électrons repoussés dans le plasma). Il existe donc dans le plasma une région de charge d'espace positive appelée pré-gaine dans laquelle les ions sont accélérés en direction des parois du réacteur jusqu'à atteindre une vitesse critique qui permet à la gaine de se former. Cette vitesse est connue sous le nom de vitesse de Bohm u_B exprimée sous la forme :

$$u_B = \sqrt{\frac{kT_e}{M_i}}$$

Cela signifie que la chute de potentiel dans la pré-gaine est au moins de :

$$\Phi_{pre-sheath} = \frac{kT_e}{2e}$$

C'est-à-dire environ 1 V, ce qui est très faible par rapport à la chute de potentiel de la gaine elle-même.

2.2.2 Autopolarisation

2.2.2.1 Différence de potentiel plasma/surface

Déterminons maintenant la différence de potentiel entre la gaine et les parois. Ce potentiel s'ajuste simplement de manière à égaliser les flux ioniques et électroniques perdus sur les parois et ainsi maintenir la quasineutralité du plasma. Le flux ionique est simplement donné par le critère de Bohm :

$$j_i = en_S u_B = en_S \sqrt{\frac{kT_e}{M_i}}$$

où n_s est la densité à la lisière de la gaine.

Le flux d'électrons perdu sur les parois est quant à lui donné par leur flux thermique à la lisière de la gaine multiplié par un facteur dit « de Boltzman » qui prends en compte le fait qu'une partie des électrons Maxwellien est perdue en traversant la gaine (barrière de potentiel). La densité d'électrons dans la gaine décroît ainsi spatialement de manière exponentielle dans la gaine :

$$n_{e\ parois} = n_S \exp \left[e \frac{\phi_{parois} - \phi_S}{kT_e} \right]$$

Et le flux d'électrons perdus sur les parois devient :

$$j_e = \frac{1}{4} n_{e\ parois} \bar{V}_e = en_S \sqrt{\frac{kT_e}{2\pi m_e}} \exp \left[e \frac{\phi_{parois} - \phi_S}{kT_e} \right]$$

La densité de courant globale aux parois est donc donnée par :

$$j = j_e - j_i = en_S \sqrt{\frac{kT_e}{M_i}} \left[\sqrt{\frac{M_i}{2\pi m_e}} \exp \left[e \frac{\phi_{parois} - \phi_S}{kT_e} \right] - 1 \right]$$

Pour conserver la quasi-neutralité, on doit avoir $j = 0$, ce qui nous donne finalement pour la différence de potentiel entre la gaine et les parois :

$$\Phi_{parois} - \Phi_S = \frac{kT_e}{2e} \ln \left(\frac{M_i}{2\pi m_e} \right)$$

Et par rapport au plasma lui-même, en rajoutant le potentiel dans la pré-gaine :

$$\Phi_{plasma} - \Phi_{parois} = \frac{kT_e}{2e} \left[1 + \ln \left(\frac{M_i}{2\pi m_e} \right) \right] \quad (1)$$

Dans le cas d'un plasma d'argon ($M_i=40$ a.m.u., $T_e=3$ eV), la chute de potentiel dans la gaine est de 15 V (et les électrons dont l'énergie est inférieure à 15 eV sont confiné dans le plasma par cette gaine). Étant donné qu'il n'y a pas de collisions dans la gaine l'énergie potentielle de cette dernière est entièrement convertie en énergie cinétique pour les ions qui vont donc bombarder les surfaces exposée au plasma avec une énergie de 15 eV. La distribution du potentiel et des densités d'ions et d'électrons entre deux parois d'un réacteur est schématisée sur la figure 1.

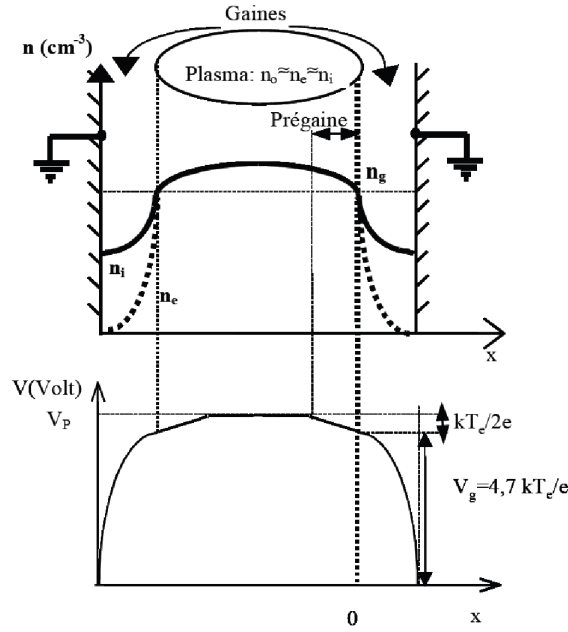


FIGURE 2.1 – Profils de densités et de potentiel dans un réacteur

2.2.2.2 Augmentation de l'énergie des ions par auto-polarisation RF

Bien que les parois d'un réacteur soient constituées de matériaux isolants (pouvant de ce fait se charger et présenter un potentiel flottant), seule la différence de potentiel entre le plasma et la surface intervient dans la détermination de l'énergie des ions (~ 15 eV) bombardant la surface. Cette énergie est typiquement trop faible pour graver un substrat et une solution est alors de polariser négativement le porte substrat / plasma. Les portes substrats étant souvent recouverts de couches isolantes, l'application directe d'une polarisation DC n'est pas envisageable et il faut polariser le substrat en utilisant une tension radiofréquence et le phénomène d'autopolarisation. Lorsque le potentiel du substrat dépasse le potentiel plasma, celui-ci perdrait un excès d'électrons en l'absence de contre-réaction. Pour empêcher cela, un potentiel DC négatif V_{bias} se développe

à la surface du substrat de telle sorte que la tension RF appliquée au substrat ait à tout instant une valeur inférieure à V_p . Une capacité de blocage entre le substrat et le générateur RF permet de maintenir cette autopolarisation négative en se chargeant négativement. Les ions quant à eux ne répondent qu'aux valeurs moyennes des potentiels dans le système en raison de leur inertie. Ils sont donc accélérés vers le substrat par la composante moyenne du potentiel de gaine ($V_p - V_{bias}$) qui peut être très importante (> 1 keV). Bien plus mobiles que les ions, les électrons peuvent suivre les oscillations du potentiel de la gaine à des fréquences de 13.56MHz très facilement, ce qui signifie que la barrière de potentiel qu'ils ont à franchir pour atteindre la surface sera minimum lorsque la tension RF appliquée au substrat est maximale (et vice versa). Ainsi, alors que les ions sont perdus continuellement sur les parois, les électrons, eux, arrivent par bouffées une fois par cycle rf. En appliquant par couplage capacitif une tension RF sinusoïdale d'amplitude V_{RF} , la chute de potentiel DC à travers la gaine est donnée par :

$$V_{bias} = V_{RF} + \frac{kT_e}{2e} \left[1 + \ln \left(\frac{M_i}{2\pi m_e} \right) - \ln \left(\frac{2\pi e V_{RF}}{kT_e} \right) \right]$$

Si le potentiel RF imposé est important, les termes entre parenthèses peuvent être négligés. Il apparait alors que la valeur de la tension DC d'autopolarisation V_{bias} est du même ordre de grandeur que l'amplitude de la tension RF V_{RF} appliquée au substrat. Contrôler cette tension RF crête permet donc de contrôler l'énergie de bombardement des ions sur le substrat.

2.3 Types de réacteurs

Il existe de nombreux types de réacteurs plasmas utilisés dans des laboratoires ou l'industrie. Deux grandes familles se démarquent cependant du lot : les réacteurs capacitifs ou CCP (Capacitively-Coupled Plasma) et les réacteurs inductifs ou ICP (Inductively-Coupled Plasma). Chacun de ces types de réacteur utilise un phénomène différent décrit par les équations de Maxwell. Les descriptions qui vont suivre sont succinctes, mais ont pour seul but de donner une vue globale des systèmes utilisés dans le cadre de cette thèse.

2.3.1 Réacteur capacitif ou CCP

Un réacteur CCP est typiquement composé de deux électrodes, symétriques ou asymétriques, alimentées en puissance RF.

Dans ces dernières, l'application d'une tension rf sur une des électrodes se traduit par l'apparition d'un champ électrique axial. C'est ce dernier qui permet de fournir de l'énergie aux électrons et ainsi de créer puis maintenir le plasma. L'application directe d'une tension rf sur une surface en contact avec le plasma se traduit par une forte accélération des ions vers l'électrode. La conséquence est que les décharges capacitives ne fournissent pas de plasmas à très haute densité ($< 10^{11} \text{ ions/cm}^3$) car une partie importante de la puissance rf injectée est absorbée par les ions plutôt que les électrons. Comme le flux d'ions est assez faible, l'énergie des ions peut alors atteindre des valeurs très élevées (plusieurs centaines d'eV, cf. figure 3) pour des puissances RF modestes. La contrepartie de ceci est que l'on ne peut pas contrôler le flux d'ions et leur énergie indépendamment l'un de l'autre.

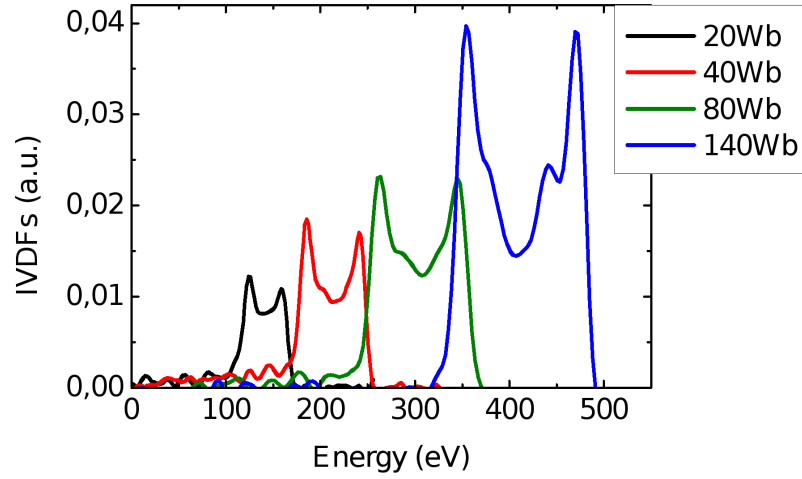


FIGURE 2.2 – distribution en vitesse des ions dans un plasma d’hydrogène pour différentes puissances de polarisation de l’électrode en mode CCP.

La figure ci-dessus illustre bien ce propos : le flux d’ions (intégrale de l’IVDF) est plus faible à basse énergie et plus élevé à haute énergie. C’est la raison pour laquelle les réacteurs CCP à double fréquence ont été introduits ultérieurement [Chabert 2011]. Nous ne décrivons pas ces derniers ici.

2.3.2 Réacteur inductif ou ICP

Dans le cadre de cette thèse, nous utilisons des « plasmas froids » à basse pression produits dans un réacteur à couplage inductif (ICP). Contrairement aux réacteurs CCP, le réacteur ICP exploite le fait qu’une évolution temporelle d’un champ magnétique engendre un champ électrique :

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$$

Dans un réacteur ICP typique, une antenne de forme circulaire ou en spirale repose sur le toit en diélectrique du réacteur (Fig. 3).

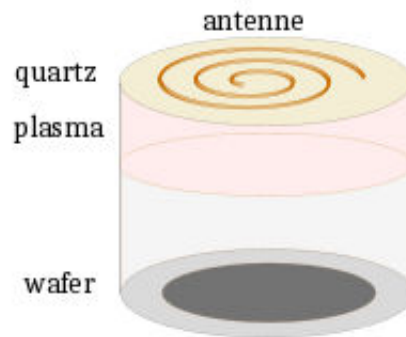


FIGURE 2.3 – Schéma d’un réacteur ICP

En utilisant un générateur RF pour forcer la circulation de courant RF dans cette antenne nous allons générer un flux magnétique rf dans la direction axiale. Ce flux va alors induire un champ électrique azimutal de faible amplitude dans l'enceinte. Les électrons vont absorber l'énergie de ce champ et être ainsi chauffé pour entretenir le plasma. Notons que par analogie avec les conducteurs exposés à des champs électromagnétiques à haute fréquence, il existe un effet de peau dans les plasmas inductifs : l'onde électromagnétique générée par l'antenne ne peut pas se propager dans le plasma, mais y est absorbée (onde évanescente). L'intensité du champ électrique induit décroît donc exponentiellement en pénétrant dans le plasma sur une épaisseur caractéristique appelée épaisseur de peau (typiquement 1-3 cm). Cela est dû au fait qu'à 13 MHz la fréquence plasma électronique permet aux électrons de suivre les variations du champ électrique et donc d'en absorber la puissance s'il existe des mécanismes de déphasage entre le courant et la tension (comme les collisions menant au chauffage ohmique de ces derniers).

Dans les réacteurs inductifs, l'antenne alimentée en puissance RF étant séparée du plasma par un matériau diélectrique très épais, il n'y a pas de haute tension rf en contact direct avec le plasma.

L'ensemble des gaines dans le réacteur est donc régi par l'eq. (1) : il s'agit de gaine de basse tension et les parois du réacteur sont bombardées par des ions de 15 eV. La puissance absorbée par les ions est par conséquent très faible et la majeure partie de la puissance ICP utilisée est absorbée par les électrons. C'est pour cela que ces sources peuvent fonctionner dans un régime haute densité avec de forts flux ioniques à basse énergie.

Une excellente approximation dans ces plasmas est que le flux ionique varie linéairement avec la puissance ICP absorbée par les électrons. Il est donc simple de contrôler le flux d'ions en jouant sur ce paramètre. En parallèle, il est possible d'utiliser un second générateur RF pour autopolariser le substrat via un couplage capacitif de puissance RF sur le porte substrat.

Le second générateur dit de « bias » permet alors de contrôler l'énergie des ions produit par la source ICP. L'utilisation de 2 générateurs permet ainsi de contrôler quasi-indépendamment le flux et l'énergie des ions, contrairement à un réacteur CCP mono-fréquence. Notons qu'il existe une relation très simple reliant la puissance RF bias P_{RF} , le courant d'ions I_{ions} et leur énergie eV_{bias} (où V_{bias} est la tension dc d'autopolarisation) :

$$P_{RF} \sim V_{bias} \cdot I_{ions} \propto V_{bias} \cdot \Phi_{ions}$$

Cette relation simplifiée exprime simplement le fait que toute la puissance bias est utilisée pour accélérer les ions créés par le couplage inductif. Il s'agit d'une excellente approximation dans les plasmas denses.

2.4 Les collisions électroniques et physico-chimie d'un plasma

2.4.1 Les collisions électroniques

Après l'introduction apportée par la partie traitant de la création du plasma, le but de cette partie est de détailler davantage les collisions électroniques et les différentes réactions induites par les électrons. Le plasma est entretenu par les collisions ionisantes entre électrons énergétiques et atomes ou molécules (il faut compenser les pertes des paires électrons/ions sur les parois du réacteur). Les électrons sont également à l'origine de l'excitation des atomes, molécules et ions ainsi que de la dissociation des molécules. Parmi les nombreux processus collisionnels prenant place dans un plasma de gaz réactif certains jouent un rôle déterminant dans la gravure par plasma. Parmi eux :

- L'ionisation directe ($AB + e^- \rightarrow AB^+ + 2e^-$) et dissociative ($AB + e^- \rightarrow A + B^+ + 2e^-$). Ceci permet l'entretien de la décharge par production d'ions et d'électrons.
- L'excitation électronique directe : $AB + e^- \rightarrow AB^* + e^-$. L'atome ou la molécule se trouve dans un état quantique excité, c'est-à-dire dont l'énergie (électronique, vibrationnelle ou rotationnelle) est supérieure à son niveau fondamental. Deux cas peuvent alors survenir :
 - le niveau est métastable, l'espèce peut rester dans cet état énergétique.
 - le niveau n'est pas métastable, l'espèce doit se relaxer, par exemple par désexcitation radiative, ce qui conduit à l'émission d'un photon par le processus de type : $AB^* \rightarrow AB + h\nu$. Ces photons peuvent jouer un rôle dans les procédés plasmas (prétraitement des résines, cf. chapitre 8 [Pargon 2011], photogravure [Shin 2012]) et permettent de nombreux diagnostics du plasma.

Dans le cas des molécules, les collisions électroniques peuvent provoquer aussi des excitations vibrationnelles, ce qui conduit au chauffage de la molécule, voire même à sa fragmentation.

- La dissociation : $AB + e^- \rightarrow A + B + e^-$. Un électron énergétique cède une partie de son énergie pour fragmenter une molécule. Ce processus conduit à la production de radicaux réactifs impliqués dans les mécanismes de gravure mais également de radicaux précurseurs pour la polymérisation.
- L'attachement électronique ($AB + e^- \rightarrow AB^-$) et dissociatif ($AB + e^- \rightarrow A + B^-$). La formation d'ions négatifs peut jouer un rôle important dans la physique du plasma notamment en réduisant le flux d'ions positifs atteignant les surfaces. Les ions négatifs ne les atteignent pas et restent confinés dans le plasma à l'exception de la post-décharge dans le cas d'un plasma pulsé [Ashida 1997]. Dans le cas de l'attachement électronique dissociatif (de loin le plus fréquent), il y a une faible production de radicaux.

Non détaillées ici sont les collisions élastiques ion-neutre et neutre-neutre (échange de charge, échange d'excitation, réarrangement de liaisons chimiques [Vempaire 2009]) qui peuvent jouer un rôle important sur la physico-chimie du plasma.

Une description des collisions par impact électronique dans le cas d'un plasma inerte de gaz rare inerte comme l'Argon a été faite [Chabert 2011]. Une question intéressante est de déterminer l'importance relative des phénomènes de dissociation et d'ionisation afin de déterminer quelle est le type d'espèce prédominant entre les ions et les radicaux dans un plasma donné.

Dans cet objectif, la fréquence de collisions inélastiques est un paramètre essentiel à étudier. Intuitivement, on se doute que cette fréquence va dépendre de la densité du gaz neutre (plus on a d'espèces par unité de volume, plus on augmente les chances d'interaction), de la probabilité d'interaction (section efficace de collision σ en cm^2) et de l'énergie de l'électron (seuls ceux suffisamment énergétiques peuvent participer à des collisions inélastiques).

Si l'on considère un électron ayant une vitesse V (cm/s) traversant un volume de gaz neutre de densité n_{gaz} la distance moyenne que parcourt l'électron avant de subir une collision avec un atome est définie par son libre parcours moyen λ (en cm) :

$$\lambda = \frac{1}{n_{gaz} \cdot \sigma}$$

Le temps caractéristique entre deux collisions est alors donné par $\tau = \frac{\lambda}{V}$, de sorte que la fréquence des collisions est égale à :

$$v = n_{gaz} \cdot \sigma \cdot V$$

On définit souvent le taux collisionnel K tel que :

$$K = \sigma \cdot V$$

D'où :

$$v = n_{gaz} \cdot K$$

Par ailleurs les sections efficaces de collision dépendant fortement de l'énergie il faut intégrer sur $f(E)$ pour calculer le taux du processus collisionnel :

$$K = \int_{E_{seuil}}^{\infty} \sqrt{\frac{2E}{m_e}} f(E) \cdot \sigma(E) \cdot dE$$

où E_{seuil} est l'énergie seuil de la réaction considérée. En effet, une des caractéristiques des collisions inélastiques est que seuls les électrons dont l'énergie est supérieure à cette énergie seuil sont susceptibles de participer au processus collisionnel. Il en résulte que dans la majorité des cas, seul un faible pourcentage de la population électronique peut prendre part aux collisions inélastiques. De ce phénomène, il découle alors que les réactions ayant un seuil en énergie faible sont favorisées. Etant donné que les énergies seuil de dissociation (quelques eV) sont très inférieures aux énergies seuils d'ionisation (10-20 eV) il s'ensuit que les plasmas de gravure peuvent être très fortement dissociés (à 100 % dans certains cas) mais demeurent toujours faiblement ionisés.

2.4.2 Physico-chimie d'un plasma

2.4.2.1 Création des espèces réactives

Les collisions inélastiques auxquelles participent les électrons et que nous venons de détailler sont à l'origine de la création de diverses espèces réactives telles qu'ions (positifs ou négatifs), radicaux et photons. Ces espèces constamment produites sont également constamment perdues par réaction chimique, diffusion aux parois, etc... La physico-chimie des plasmas est donc pilotée par l'équilibre entre les mécanismes de pertes et de production de ces espèces réactives [Lieberman 2005]. Hormis la production de molécules par recombinaison sur les parois du réacteur (et la neutralisation des ions en surface), les seuls mécanismes de production des radicaux sont les collisions électroniques. En revanche les espèces réactives du plasma peuvent être perdues par un grand nombre de chemin de réactions que nous allons détailler.

2.4.2.2 Pertes des espèces réactives

Dans les plasmas à basse pression que nous étudions, les principaux mécanismes de destruction des radicaux réactifs sont les collisions dissociatives par impact électronique, les réactions chimiques en phase gazeuse et les pertes aux parois du réacteur. Le pompage entraîne également la perte des radicaux mais à un taux souvent négligeable par rapport aux pertes sur les parois.

Réactions en phase gazeuse

Deux mécanismes principaux de réactions chimiques peuvent conduire à la perte des radicaux dans le volume du plasma : les réactions bi-moléculaires et les réactions de recombinaison.

- Les réactions biomoléculaires $A + BC \rightarrow AB + C$ [Husain1978]. Elles ont des taux de réactions indépendants de la pression de travail et peuvent donc jouer un rôle dans les plasmas à basse pression [Vempaire2009].
- Les réactions de recombinaison $A + B \rightarrow AB^*$. A et B forment un complexe instable AB^* qui doit être stabilisé par collision avec un troisième corps M ou bien se fragmenter ($AB^* \rightarrow A + B$). Ce processus dépend donc fortement de la pression de travail (densité de M) et peut être négligé dans la gamme de pression à laquelle nous travaillons pour la phase gazeuse. Il peut en revanche être important au niveau des parois du réacteur, ces dernières jouant alors le rôle de troisième corps [Cunge 1999].

Réactions sur les parois

A basse pression, les radicaux ont un taux de collision élevé avec les parois ; les réactions entre radicaux et parois consomment les radicaux et font naturellement chuter la densité de ces derniers dans le plasma. La réactivité chimique du plasma peut donc être contrôlée par une température ou un conditionnement adéquat des parois du réacteur. Ceci fait de la production et la perte de radicaux aux parois un processus important [Haverlag 1994]. La probabilité de réaction sur les parois du réacteur par des espèces neutres est communément appelée coefficient de collage β , par analogie avec la chimisorption d'un radical en surface (bien que cela représente parfois un abus de langage). β dépend à la fois de la surface sur laquelle se produit la réaction et de la nature de l'espèce incidente. Parmi les mécanismes de perte en surface, on dénote surtout la chimisorption/ physisorption qui mène à la formation de dépôts, mais aussi des réactions d'abstraction/ recombinaison ainsi que la gravure d'espèces redéposées en surface (ou de la paroi elle-même).

Cas particulier des ions

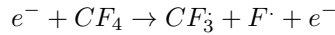
Dans la mesure où les ions sont neutralisés à l'approche de la surface, ces derniers vont subir le même type de réactions que les neutres. La neutralisation des ions énergétiques en surface peut même mener à la production de radicaux [Cunge 1999]. La principale différence vient du fait qu'ils auront une énergie cinétique élevée due à la différence de potentiel entre le plasma et les parois, permettant ainsi des réactions chimiques, la fragilisation de surfaces mais aussi la pulvérisation d'espèce faiblement volatiles adsorbées sur ces dernières. Les ions de basse énergie (15 eV) sont suspectés d'avoir de fortes probabilités de collage en surface.

2.5 Principe de la gravure plasma

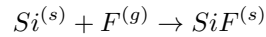
Il existe principalement deux méthodes pour retirer des atomes d'un matériau : utiliser ces atomes et les radicaux d'un plasma pour former des produits de gravure volatils qui vont désorber de la surface (gravure chimique), ou bien déclencher une cascade de collision par impact ionique résultant en l'éjection d'un ou plusieurs atomes (pulvérisation).

2.5.1 La gravure chimique

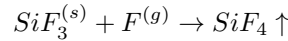
Il a déjà été présenté précédemment comment sont produites les espèces réactives chimiquement (radicaux) à partir d'un gaz neutre introduit dans le réacteur. Les réactions lors de la gravure du Silicium en plasma CF_4 sont par exemple ([Flamm 1990], [Coburn 1979a]) :



Les atomes de Fluor présentent une enthalpie de réaction négative avec les atomes de Silicium, ce qui cause des réactions spontanées. Les atomes de Fluor vont s'adsorber sur la surface du substrat (diffuser dans les premières monocouches) pour former des intermédiaires de réaction tels que :



Les exposants signifiant respectivement état solide et gazeux. Par fluorination successive de ces intermédiaires de réaction, des produits volatils tels que le SiF_4 vont se former. En désorbant de la surface, les produits de gravure volatils vont être évacués vers le plasma puis pompés.



Dans la situation (quasi-systématique en gravure) où plusieurs matériaux sont présents, ceux-ci ne seront gravés à des vitesses dépendant essentiellement de la réactivité des radicaux à leur égard. C'est ce qui fait le plus grand attrait de la gravure chimique : il est possible de graver un matériau tout en étant chimiquement inerte ou très peu réactif vis-à-vis d'un autre matériau (par exemple un masque de protection). La condition *sine qua non* pour que la gravure chimique puisse avoir lieu est la formation de produits de gravure volatils (et stables) sans laquelle la désorption des produits de gravure de la surface ne sera pas spontanée. L'encombrement stérique et la taille des atomes jouent également un rôle important dans ce processus. En effet, pour former SiF_4 il faut que le fluor diffuse dans les matériaux pour casser les liaisons $Si - Si$ sous la surface. De petite taille, le Fluor peut diffuser relativement facilement comparé à un plus gros atome tel que Br . Cela se reflète dans les vitesses de gravure du Si dans des plasmas fluorés comparés aux plasmas du type HBr . En revanche, les atomes de Fluor ne gravent pas l'Aluminium et il n'existe pas d'espèces gravantes connues pour le cuivre car dans les deux cas les produits de gravure ne sont pas volatils à la température des substrats [Lieberman 2005].

2.5.2 La gravure physique (pulvérisation)

Lorsqu'un substrat est exposé à un plasma, celui-ci est bombardé par les ions accélérés par le champ électrique de la gaine qui se forme à sa lisière. Lorsque ces ions impactent la surface, ils sont neutralisés et transmettent une partie de leur énergie cinétique aux atomes du matériau à chaque impact, pouvant entraîner la formation d'une cascade collisionnelle. Les conséquences principales de ce transfert d'énergie E_i se regroupent en quatre types d'interaction entre les ions et le substrat :

- La migration des atomes adsorbés : $E_i \sim 0.01 - 0.2 eV$
- La désorption d'espèces : $E_i \sim 0.2 - 10 eV$
- Le déplacement d'atomes : $E_i > 10 eV$
- La pulvérisation (éjection d'atomes ou de groupes d'atomes) : $E_i > E_{seuil}$

Si la cascade collisionnelle mène à la gravure du matériau par envoi d'atomes de la surface vers le plasma [Sigmund 1969] (à noter qu'il ne s'agit que rarement des atomes ayant subi directement l'impact ionique – ceux-ci ne forment que le début de la cascade, les atomes éjectés à la fin de la cascade peuvent être très éloignés), les autres processus décrits assistent la gravure chimique par exemple et contribuent indirectement à la gravure.

2.5.3 La gravure plasma : synergie ions/neutres

Il existe une synergie entre les ions et les radicaux réactifs du plasma qui permet d'accélérer la vitesse de gravure d'un matériau. Ce phénomène a été mis en évidence par Coburn et Winters [Coburn1979b] : une surface de Silicium est successivement soumise à un flux de gaz XeF_2 , à un flux d'ion Ar^+ d'énergie 450 eV puis à la combinaison des deux. Dans ce dernier cas, la vitesse de gravure du Silicium est augmentée environ d'un facteur 12 (cf. figure 4) et est donc très supérieure à la somme des deux effets précédents.

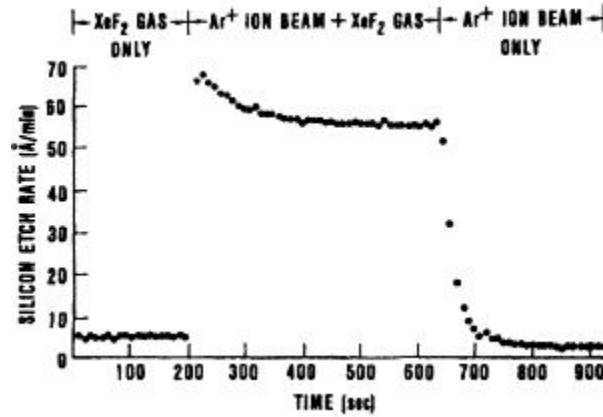


FIGURE 2.4 – Vitesse de gravure du Silicium dans différentes conditions : mise en évidence de la synergie ions/neutres [Coburn1979b].

Bien que toujours sujet à investigation, il est admis que le mécanisme de base de cette synergie est la formation d'une couche réactive (de quelques nanomètres et composée d'espèces provenant du plasma, d'atomes à graver et de produits de gravure en cours de formation) à la surface du matériau à graver. Très schématiquement, le bombardement ionique énergétique permet de mélanger les radicaux réactifs (F) avec les atomes du matériaux à graver menant à la formation de la couche réactive SiF_x dans laquelle les produits de gravure sont facilement formés car les impacts ionique cassent en permanence des liaisons chimiques dans la couche réactive. De plus, non seulement la formation des produits de gravure est facilitée par le bombardement ionique mais leur désorption également. C'est ainsi que la vitesse de gravure en présence d'ions et de radicaux est bien plus importante que la somme individuel des contributions chimiques et ioniques. [Mauer 1978].

2.6 Phénomènes liés à la gravure

2.6.1 Anisotropie

Il existe essentiellement deux types de gravure : gravure humide (attaque chimique) et gravure sèche (exposition à un plasma). Une des propriétés les plus intéressantes de la gravure plasma est la possibilité de gravure anisotrope. L'anisotropie A est définie selon le critère suivant :

$$A = 1 - \frac{v_{\text{latérale}}}{v_{\text{verticale}}}$$

$A = 1$ correspond donc à une gravure parfaitement anisotrope (anisotrope). Cette anisotropie est souvent désirable pour obtenir des flancs de motifs bien droits comme pour une grille de transistor et ainsi contrôler finement les dimensions des structures gravée.

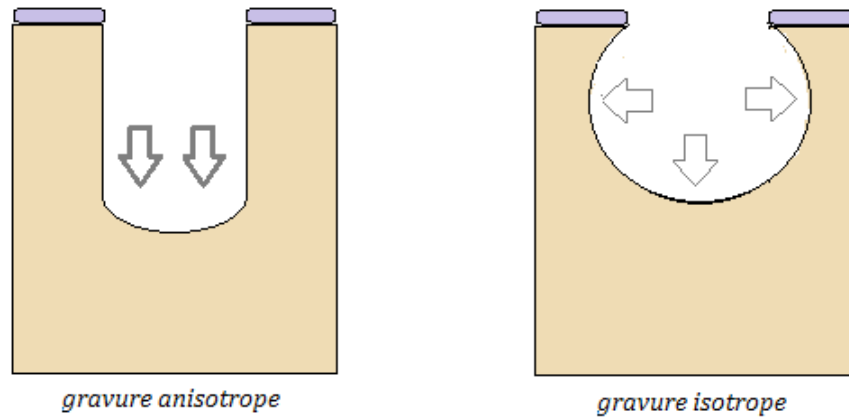


FIGURE 2.5 – Représentation d'une gravure isotrope (avec coefficient de collage égal à 1) et anisotrope

La gravure plasma dépendant de la synergie entre les ions et les neutres, il est possible de contrôler la vitesse de gravure verticale et latérale raisonnablement indépendamment l'une de l'autre. En effet, l'accélération des ions par la polarisation du substrat augmente drastiquement leur vitesse normale à la surface, ce qui améliore la vitesse de gravure verticale. Les radicaux sont alors davantage consommés sur les surfaces bombardées par les ions (effet de loading), ce qui implique que ces derniers seront moins disponibles pour graver les flancs des motifs, réduisant la vitesse de gravure latérale. Cette dépendance de la vitesse de gravure latérale avec la quantité de matière retirée est appelée micro-loading [Mojab 1977]. Il est à noter que le loading des radicaux cesse aussitôt que les espèces du plasma ne sont plus consommées par la gravure verticale (comme par exemple, lorsque le plasma rencontre un matériau dont la gravure est lente), ce qui a pour conséquence d'augmenter la vitesse de gravure latérale. Ceci doit être pris en compte lors du développement de procédés de gravure. Cependant, pour éviter la gravure latérale, il faut souvent recourir à des chimies de plasma menant à la formation de couches de passivation sur les flancs d'un motif en les recouvrant d'une fine couche résistante à la gravure. La gravure latérale peut ainsi être bloquée, mais cette approche requiert de choisir précisément les chimies et proportions des mélanges de gaz qui fourniront les précurseurs nécessaires à un dépôt contrôlé. Les méthodes pour former une couche de passivation sur les flancs des motifs sont :

- L'introduction intentionnelle d'espèces responsables du dépôt. C'est le cas des gaz fluorocarbonés polymérisants tels que CHF_3 ou CH_2F_2 par exemple. Dans ce cas, une couche de type $\text{C}_x\text{H}_y\text{F}_z$ se forme sur les flancs des motifs [Labelle2004].
- Le re-dépôt de produits de gravure peu volatils et dont les coefficients de collage sont importants. C'est le cas de la gravure des grilles de Silicium en plasma $\text{HBr}/\text{Cl}_2/\text{O}_2$ pendant laquelle les produits de gravure de type SiCl_xBr_y vont se déposer sur les flancs des motifs où ils vont être oxydés par l'Oxygène de façon à former une couche de passivation de type $\text{SiO}_z\text{Cl}_x\text{Br}_y$ [Bell1996].

2.6.2 Sélectivité

Dans la vaste majorité des cas, il est nécessaire de graver un matériau sans endommager un autre alors que les deux vont être exposés au même plasma durant le procédé de gravure. Le rapport entre les vitesses de gravure des deux matériaux sous les mêmes conditions de gravure constitue ce que l'on appelle la sélectivité qui s'exprime donc sous la forme :

$$S = \frac{v_{\text{matériau à graver}}}{v_{\text{matériau à ne pas graver}}}$$

En général, le matériau à ne pas graver est le masque (de résine ou bien une couche intermédiaire servant au transfert des motifs dans le substrat) ou bien une couche ultra-mince située en dessous du matériau à graver et sur laquelle la gravure doit s'arrêter. La sélectivité ne décrit que des différences de vitesse de gravure mais ne tient pas compte des dégâts réalisés aux différents matériaux, tant et si bien que ce paramètre est

insuffisant pour caractériser un procédé de gravure visant à s'arrêter sur une couche ultra-mince : la couche peut subsister, mais sous une forme amorphe, fortement endommagée par le bombardement ionique, ce qui n'est pas acceptable. Ce paramètre peut être contrôlé par l'énergie des ions ainsi que par la nature du gaz choisi pour la gravure et sa réactivité vis-à-vis des différents matériaux exposés. Le plus souvent, la sélectivité de la gravure repose sur la formation d'un polymère sélectivement sur certains matériaux qui servira de couche sacrificielle. La sélectivité du SiO_2 vis-à-vis du Silicium peut être augmentée significativement par augmentation du pourcentage de H_2 dans le mélange $CF_4 - H_2$ ce qui rend le plasma plus polymérisant : il est alors possible de trouver des conditions dans lesquelles un dépôt CF_x se forme sélectivement sur le Silicium (i.e. mais pas sur SiO_2) bloquant ainsi la gravure de ce matériau [Eprath1979].

2.6.3 ARDE

La vitesse de gravure d'un motif est directement dépendante du transport des radicaux et des ions jusqu'au fond des motifs et donc du rapport d'aspect de la structure : un motif étroit et profond sera gravé plus lentement qu'un motif plus large de même profondeur. Pour des matériaux isolants, les ions peuvent être ralentis par des effets de charge [Joubert1994] ce qui réduit aussi la vitesse de gravure dans les structures à fort facteur d'aspect. Pour les radicaux, c'est l'angle solide de collection qui diminue avec l'augmentation du rapport d'aspect de la structure, ce qui a pour effet de réduire d'autant le flux de radicaux (dont la distribution de vitesse est isotrope, ils sont très rapidement perdus sur les flancs). Enfin, la désorption des produits de gravure est rendue plus compliquée (risque de collage aux parois, etc ...) [Gottscho1992]. Toutes ces contributions mises ensemble forment ce que l'on appelle *Aspect Ratio Dependent Etching* (ARDE).

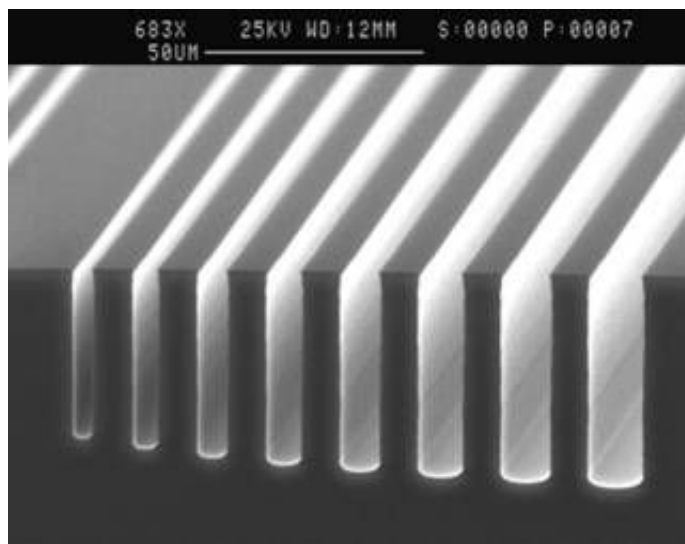


FIGURE 2.6 – Mise en évidence des effets d'ARDE (source : OxfordPlasma)

2.6.4 Contrôle dimensionnel

Le CD (« Critical Dimension » ou dimension critique) d'un motif est la dimension caractéristique d'une structure. Dans le cas d'un trou de contact (pour connecter les différentes parties d'un transistor), le CD correspond au diamètre du trou de contact. Dans le cas d'un Fin (forme d'aileron), il s'agit de la largeur du Fin. Il a été discuté en introduction de l'impact des dimensions sur les caractéristiques électriques d'un dispositif, une variabilité des dimensions de ce dernier entraîne donc une variabilité sur les performances, ce qui est inacceptable. L'ITRS tolère une variabilité de 8% du CD moyen pour un noeud technologique : pour le noeud 10nm par exemple, la dispersion de CD tolérée est de 0.8nm, calculée sur l'ensemble des dispositifs à l'échelle d'un wafer de 300mm de diamètre. La gravure venant amplifier les défauts dus à la lithographie et introduisant ses propres défauts, un contrôle avec cette précision nanométrique est extrêmement délicat.

2.6.5 Dégâts induits par le plasma dus à l'énergie des ions

Avec la réduction des dimensions jusqu'à des dimensions nanométriques, les dégâts infligés par les plasmas continus aux couches ultra-fines sont devenus de moins en moins négligeables jusqu'à devenir inacceptables. En effet, le bombardement ionique peut aisément amorphiser une épaisseur de l'ordre de 3-4nm ; cette couche modifiée est également contaminée par des intermédiaires de gravure, ions implantés ou autres. Dans le cas d'un canal de transistor en Silicium cristallin (épais de quelques nanomètres), l'amorphisation et la contamination détériorent grandement les propriétés électriques des futures couches actives du transistor. Dans le cas de couches extrêmement fines comme les oxydes de grilles (typiquement 2-3nm), l'épaisseur de la couche modifiée excède même l'épaisseur de l'oxyde, ce qui signifie que le silicium sous l'oxyde de grille sera endommagé, ce qui n'est pas acceptable.

2.6.6 Les effets de charge

Si la composante normale au substrat de la vitesse des ions est augmentée par la gaine et l'éventuelle polarisation du porte-substrat, rien n'accélère les électrons, qui ne disposent donc essentiellement que de leur vitesse thermique. Il en résulte que la distribution en vitesse des électrons est isotrope tandis que celle des ions est anisotrope. En fonction de l'angle solide de collection des espèces de la structure, les électrons ne pourront pas atteindre le fond de la structure et s'accumuleront en haut et sur les flancs des motifs. En revanche puisque leur composante verticale est importante, les ions peuvent eux atteindre le fond des structures, qui va donc se charger positivement. Un champ électrique repoussant les ions va se former, ce qui va dévier la trajectoire de ces derniers vers les parois. Ce phénomène est particulièrement marqué pour les structures à très fort rapport d'aspect et mène à des distorsions de profil tels que le *bowing* (attaque des flancs), le *notching* (attaque latérale au fond des tranchées, à l'interface avec la couche sous-jacente) [Hashimoto 1994], le *micro-trenching* [Mahorowala 2002] (qui correspond à une augmentation de la vitesse de gravure à proximité des flancs des motifs, ce qui mène à un creux aux bords de la tranchée) et peut même mener à un arrêt de la gravure. Les procédés plasmas continus ne permettent pas un contrôle indépendant de la distribution de vitesse des ions et de celle des électrons et pour contrer les effets de charge il n'existe pas d'autre solution que d'augmenter l'énergie des ions, ce qui se fait au détriment de la sélectivité.

2.7 Les plasmas ICP pulsés

Pour des applications de gravure, ce sont essentiellement des plasmas issus d'un réacteur ICP qui sont pulsés. Les plasmas pulsés ont d'abord été étudiés à la fin des années 90 pour essayer de résoudre les problèmes de *notching* en éliminant les effets de charge. Ces études ont rapidement été arrêtées quand l'épaisseur des oxydes de grilles est devenue inférieure à 3 nm : il n'y avait alors plus d'effet de charge ces dernières s'écoulant par effet tunnel à travers l'oxyde. Les travaux réalisés alors montrèrent cependant certaines propriétés des plasmas pulsés qui présentent à nouveau un intérêt pour la mitigation de problèmes actuels. Les études sur ces sujets ont donc repris depuis 2008 comme nous le verrons plus tard.

2.7.1 Panorama des plasmas ICP pulsés

2.7.1.1 Paramètres d'un plasma ICP pulsé

Les réacteurs ICP ont été présentés plus tôt et utilisent deux générateurs RF à 13.56MHz, l'un appelé « source » qui contrôle le flux d'ions et de radicaux, l'autre appelé « bias » qui contrôle l'énergie des ions principalement. « Pulser » le plasma signifie allumer et éteindre à haute fréquence l'un et/ou l'autre de ces générateurs, ce qui introduit deux paramètres supplémentaires par rapport au cas continu (noté CW dorénavant pour continuous waves) :

- une fréquence de pulsation f (de l'ordre du kHz pour des applications de gravure, le ou les générateurs sont donc allumés/éteints 1000 fois par seconde).
- un rapport de cycle $dc = \frac{t_{ON}}{t_{ON} + t_{OFF}}$. Une valeur de $dc = 1$ indique un plasma CW, et $dc < 1$ un plasma pulsé.

2.7.1.2 Différentes configurations pour pulser un plasma

Il est possible de pulser le générateur source, le générateur bias ou bien les deux :

- Source pulsée sans bias : le générateur source est pulsé, le générateur bias est constamment éteint. Cette configuration est surtout choisie pour réduire les dégâts induits par le plasma.
- Source pulsée avec bias continu : le générateur source est pulsé, le générateur bias allumé en continu. Cette configuration est très peu étudiée et utilisée.
- Source continue avec bias pulsé : ce mode est utilisé comme alternative pour équilibrer chimie et bombardement ionique par le plasma. Beaucoup utilisé dans l'industrie et bien compris dans certains cas, certaines études commencent à s'y intéresser de plus près car il permet de minimiser l'ARDE [Brihoum 2013].
- Source et bias pulsé : principalement utilisé en mode synchrone (pulsation de la source et du bias en même temps), cette configuration permet d'atteindre des énergies des ions plus élevées qu'un ICP classique en sacrifiant une partie du flux d'ions (dans le cas des plasmas électronégatifs).

2.7.2 Impact sur la physico-chimie des plasmas

Les études dans les années 1990 ont permis d'observer diverses propriétés des plasmas à source pulsée sans autopolarisation notamment :

- La réduction de la température et de la densité électronique moyenne [Samukawa 1994a][Samukawa 1994b][Samukawa 1994c][Yokosawa 1996].
- La réduction des effets de charge grâce à l'effondrement de la gaine en post-décharge permettant la neutralisation des charges accumulées sur les masques et en fond de tranchée [Tokashiki 2009] [Yokosawa 1996] [Samukawa 1996] [Ahn 1996].
- Un contrôle plus flexible de la fonction de distribution en énergie des ions, qui permet notamment l'obtention d'ions moins énergétiques pendant le temps OFF [Samukawa 1994a][Samukawa 1996].
- La minimisation de la dose de rayonnement UV et VUV qui illumine le substrat et peut entraîner des dégâts importants [Okigawa 2003] [Okigawa 2004].

Des travaux plus récents ont montré que pulser le plasma permet d'améliorer la sélectivité de gravure vis-à-vis des masques [Haass 2012] et d'atteindre des chimies de plasma et des gammes d'énergie de bombardement ionique inaccessibles autrement, utile notamment pour la réduction des dégâts induits par plasma [Bodart 2012]. La physique des plasmas pulsés est complexe et encore assez largement méconnue malgré certaines études récentes [Banna 2012].

2.7.2.1 Influence de la pulsation sur les densités et la température électronique

Dans un plasma, ce qui maintient la température électronique élevée est l'apport en énergie par le générateur RF. Considérons les résultats obtenus par des simulations 0D de type fluide dans le cas de plasmas d'Argon [Ashida 1995] [Lieberman 1996].

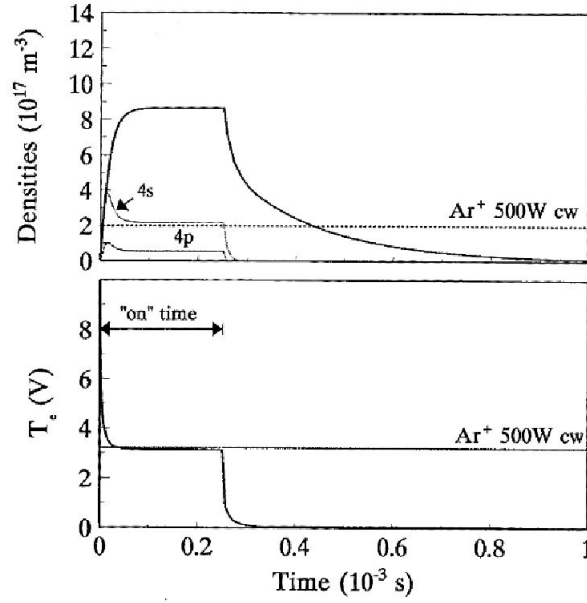


FIGURE 2.7 – Evolution temporelle de densité électronique n_e , de la température électronique T_e et des densités d'atomes excités (4s et 4p) pour une période d'impulsion de 1 ms [Lieberman1996].

La période ON

Au début d'une période ON, la densité électronique est très faible. La puissance envoyée par le générateur source est alors distribuée parmi cette faible population d'électrons libres, ce qui résulte en une température électronique élevée. Au fur et à mesure que la densité électronique augmente dans le plasma, la température électronique chute (chaque électron dispose de moins de puissance).

La période OFF

En coupant la puissance RF, on cesse le chauffage des électrons et la température électronique chute en une dizaine de μs . Les électrons les plus chauds sont perdus très vite par collisions inélastiques ou pertes aux parois après avoir franchi la gaine qui se réduit fortement puisque le voltage de gaine dépend de T_e . La densité électronique chute nettement plus lentement suite à la diffusion ambipolaire et aux pertes par recombinaison sur les parois. La diffusion ambipolaire dépend de la température électronique. Ainsi lors de la période ON, les temps caractéristiques sont de l'ordre de $10\mu s$ car T_e est élevée. Lors de la période OFF en revanche, T_e est bien plus faible, la densité de plasma chute alors en suivant un temps de diffusion de l'ordre de $100\mu s$.

2.7.2.2 Impact de la période OFF sur la période ON, rapport de cycle et fréquence de pulsation

Les temps caractéristiques de diffusion étant de l'ordre de $10\mu s$ dans la période ON et de l'ordre de $100\mu s$ dans la période OFF, on se rend compte que les fréquences de pulsation adéquates pour une modulation efficace de la température électronique vont de quelques centaines de Hz à 10kHz. Prenons le cas d'un plasma pulsé à 1kHz avec un rapport de cycle de 50% : la période ON a une durée de $50\mu s$ (soit plus longue que les durées de variation de T_e) et la période OFF aussi (trop court pour une chute totale de la densité du plasma, le plasma ne sera donc pas totalement « éteint » au début du prochain cycle). Plus la période OFF est longue, plus faible est la densité du plasma en fin de période OFF. Comme les densités électroniques sont plus faibles au début de la nouvelle décharge que dans le cas d'un rapport de cycle important, le pic de T_e est d'autant plus important. Cette augmentation de T_e permet aux électrons de ioniser les molécules de gaz, augmentant de ce fait les densités ioniques et électroniques, et diminuant en même temps T_e . Si la durée de la période ON est suffisamment longue, les densités des espèces dans le plasma vont atteindre un régime stationnaire. Le temps de montée (très approximativement de $50\mu s$) de la densité du plasma a été décrit par Ashida & al. [Ashida 1997]. Le choix du rapport de cycle et de la fréquence de modulation n'est pas anodin : si la période

ON est trop courte par rapport à la montée de la température électronique, la période ON correspond au pic de T_e ($10\mu s$ soit un rapport de cycle de 10% pour une fréquence de modulation de 10kHz). L'impact de telles conditions sur la gravure d'un motif ont été étudiées dans la thèse de Moritz Haass [Haass 2012].

2.7.2.3 Impact sur le potentiel plasma et l'énergie des ions

Nous avons vu plus tôt que le potentiel plasma dépendait de la température électronique, ce premier va donc suivre les variations de la seconde. Le pic de la température électronique au début de la période ON correspond à un pic de potentiel plasma (la gaine est la plus épaisse avant de s'équilibrer pendant la période ON). La fin de la période ON correspond à une chute rapide de la température électronique, ce qui implique un effondrement de la gaine et du potentiel plasma.

Puisque le potentiel plasma est modulé à ces échelles de temps, cela signifie que l'énergie de bombardement des ions l'est également. C'est ainsi que pendant la période OFF du plasma, le substrat sera bombardé par un flux important d'ions de très basse énergie (puisque T_e est très basse). Dans le cas de plasmas ICP à source pulsée, c'est une propriété très importante car une énergie de bombardement ionique moyenne très faible ($\sim 15\text{eV}$ en période ON, quelques eV pendant la période OFF) permet de minimiser les dégâts infligés par le plasma et réduit l'épaisseur de la couche mixte réactive en surface. Dans le cas de plasmas ICP synchronisés pulsés (avec puissance bias), on retrouve ces ions de basse énergie pendant la période OFF (la puissance bias étant coupée). Bien qu'aucune conclusion définitive n'ait jamais pu être dressée concernant les effets de charge dans des plasmas pulsés, ces ions de basse énergie semblent jouer un rôle [Hwang 1998] : en post-décharge ils sont facilement déviés par les charges négatives accumulées sur le masque et ils viennent les neutraliser.

Pendant la période ON par contre, l'énergie des ions est très élevée dans le cas de plasmas synchronisés pulsés car l'énergie de bombardement est inversement proportionnelle au flux d'ions, à puissance RF constante. Etant donné que le flux ionique dans la période ON chute considérablement lorsque le rapport cyclique diminue (voir ci-dessous), il est alors possible de disposer d'ions très énergétiques (de plusieurs centaines d'eV), bien au-delà de ce que proposent traditionnellement les réacteurs ICP. Il est probable que ces ions très énergétiques jouent un rôle dans les améliorations apportés par les plasmas pulsés. Enfin, le taux de production des radicaux par impact électronique est lui aussi modulé dans le temps, ce qui permet de contrôler la chimie du plasma indépendamment du flux ionique. Dans cette étude, nous exploiterons plus tard un cas particulier de ceci : le contrôle de la proportion flux d'ions / flux de radicaux.

Cas des plasmas électronégatifs

Le cas des plasmas électronégatifs pulsés est encore très peu connu : les électrons peuvent être perdus par attachement électronique pour former des ions négatifs. Les sections efficaces de ce processus sont en effet plus élevées à faible T_e . Dans ce cas, la densité des électrons chute plus vite que celle des ions positifs (au profit de la production d'ions négatifs). Si le gaz utilisé est très électronégatif ou si la période ON est longue, il peut y avoir formation d'un plasma ion/ion (plus d'électrons). Dans ce cas, la gaine s'effondre totalement et les ions négatifs ne sont plus confinés au centre du plasma et vont bombarder les surfaces. Le rôle des ions négatifs dans les procédés de gravure en plasma pulsé reste sujet à polémique. Une propriété des plasmas électronégatifs est cependant connue et exploitée dans le cas de plasmas ICP synchronisés pulsés : la production d'ions négatifs augmente le temps de montée du flux d'ions positifs pendant la période ON jusqu'au régime stationnaire (les électrons consommés dans le processus d'attachement ne sont plus disponibles pour de la dissociation ou ionisation). Si la période ON est trop brève, le plasma peut ne jamais atteindre de régime stationnaire et le flux d'ions positifs est alors plus faible que dans le cas d'un plasma continu. Cette diminution du flux, conjuguée à une puissance bias non nulle constante, augmente l'énergie des ions selon la relation suivante :

$$P_{bias} = \text{flux d'ions} * \text{potentiel}$$

Dans le cas d'un plasma électropositif ou d'un rapport de cycle suffisamment important, la densité ionique atteint cet état stationnaire et le flux d'ions est au niveau de celui atteint dans le cas des plasmas pulsés. L'énergie des ions n'est alors pas changée.

2.7.3 Les inconvénients majeurs des plasmas pulsés

A l'origine, les plasmas pulsés étaient étudiés pour contrer les effets de charges dans des structures à fort rapport d'aspect. Aujourd'hui, leur principal intérêt se situe dans les chimies particulières et les gammes

d'énergie qu'ils permettent d'atteindre par comparaison avec le mode CW. Ces conditions ne sont pourtant pas toujours celles recherchées dans un procédé, les plasmas pulsés doivent donc de ce point de vue plutôt être considérés comme un élargissement bienvenu des possibilités et des paramètres de contrôle du plasma supplémentaires que comme une voie à suivre absolument.

Le premier désavantage des plasmas pulsés est que la plupart du temps (mais pas dans tous les cas), la vitesse de gravure est plus faible en plasma pulsé qu'en plasma continu.

Actuellement, le principal désavantage des plasmas pulsés est une difficulté accrue (par rapport aux mêmes chimies en mode continue) à accorder l'impédance du plasma avec l'impédance du générateur RF. Si ces deux impédances ne concordent pas, une partie de la puissance RF va être réfléchi par le plasma vers le générateur, ce qu'il faut éviter. L'impédance du plasma dépend des paramètres de ce dernier dans l'épaisseur de peau (l'endroit où l'énergie est transmise) et sa résistivité. En plasma pulsé, l'épaisseur de peau ainsi que les paramètres plasmas peuvent varier très rapidement (à un rapport de cycle de 10% et une fréquence de pulsation de 10 kHz, la période ON ne dure que 10 μs). Il en résulte que le circuit d'ajustement des impédances doit s'adapter à ces vitesses pour que la puissance RF réfléchi reste tolérable (de l'ordre de quelques Watts). Un deuxième paramètre très important à prendre en compte ici est l'importance du changement d'impédance pendant un cycle : un faible changement d'impédance sur un temps court peut être plus facilement géré par le circuit d'ajustement qu'un changement important sur un temps plus long. Ainsi, réaliser l'accord d'impédance pour un plasma d'hydrogène ne présente pas de difficulté particulière pour une fréquence de 1 kHz et des rapports de cycle allant de 10 à 90%. A l'inverse, il est plus difficile d'accorder l'impédance d'un plasma d'HBr à 1 kHz en particulier pour un rapport de cycle proche de 50%. L'ajustement automatique de l'impédance peut ainsi dans certaines chimies et sous certaines conditions de pulsation de plasma (et avec des conditions de parois particulières) être problématique au point de compromettre la reproductibilité des procédés : un ajustement approximatif donne lieu à une puissance RF réfléchi et une puissance transmise différentes, changeant ainsi les conditions de gravure d'un échantillon à l'autre.

Il est possible d'aider le circuit d'impédance en donnant comme valeur d'impédance de départ de la boucle une valeur suffisamment proche de la valeur réelle (issue d'expériences similaires). Ceci n'est pourtant pas une garantie de succès car des changements de conditions de parois peuvent sensiblement modifier la chimie du plasma (puisque nombre des recombinaisons se font aux parois) et donc l'impédance, rendant obsolète la valeur précédemment mesurée.

Pour conclure sur les plasmas pulsés, ils offrent des conditions plasmas supplémentaires par rapport aux plasmas continus qui peuvent être très intéressantes pour certaines applications où la vitesse de gravure n'est pas critique (limitation des dégâts induits, etc...). Toutefois, certaines conditions théoriquement possibles (chimie, rapport de cycle, fréquence, conditions de parois) ne sont en pratique pas accessibles avec une reproductibilité satisfaisante.

Bibliographie

- [Ahn 1996] T. H. Ahn, K. Nakamura, H. Sugai, “Negative ion measurements and etching in a pulsed- power inductively coupled plasma in chlorine”, *Plasma Sources Sci. Technol.* 5 139 (1996)
- [Ashida 1995] S. Ashida, C. Lee, M. A. Lieberman, “Spatially averaged (global) model of time modulated high density argon plasmas”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 13, 2498 (1995)
- [Ashida 1997] S. Ashida, M. A. Lieberman, “Spatially averaged (global) model of time modulated high density chlorine plasmas” *Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 36* (1997) pp.854-861
- [Banna 2012] S. Banna, A. Agarwal, G. Cunge, M. Darnon, E. Pargon, O. Joubert, “Pulsed high-density plasmas for advanced dry etching processes”, *J. Vac. Sci. Technol. A* 30, 040801 (2012)
- [Bell 1996] F.H. Bell, O. Joubert, L. Vallier, “Polysilicon gate etching in high density plasmas. II. X-ray photoelectron spectroscopy investigation of silicon trenches etched using a chlorine-based chemistry”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 14, 1796 (1996)
- [Bodart 2012] P. Bodart, “Etude et développement de procédés de gravure de couches ultra minces à base de plasmas pulsés”, Thèse de doctorat de l’Université de Grenoble 2012
- [Brihoum 2013] M. Brihoum, R. Ramos, K. Mengueli, G. Cunge, E. Pargon, and O. Joubert, “Re-visiting the mechanisms involved in Line Width Roughness smoothing of 193 nm photoresist patterns during HBr plasma treatment”, *J. Appl. Phys.* 113, 013302 (2013)
- [Chabert 2011] Pascal Chabert and Nicholas Braithwaite, “Physics of Radio-Frequency Plasmas”, Cambridge university press (2011)
- [Cunge 1999] G. Cunge, J.P Booth, “CF₂ production and loss mechanisms in fluorocarbon discharges : Fluorine-poor conditions and polymerization”, *J. Appl. Phys.* 85, 3952 (1999)
- [Coburn 1979a] J. W. Coburn, H. F. Winters, “Plasma etching—A discussion of mechanisms”, *J. Vac. Sci. Technol.* 16, 391 (1979)
- [Coburn 1979b] J. W. Coburn, H. F. Winters. “Ion- and electron-assisted gas-surface chemistry - An important effect in plasma etching” *J. Appl. Phys.* 50.5 (1979) : 3189-3196
- [Eprath 1979] L.M. Eprath, “Selective etching of Silicon Dioxide using reactive ion etching with CF₄-H₂”, *J. Electrochem. Soc.*, vol 126, (1979)
- [Flamm 1990] D.L. Flamm, “Mechanisms of silicon etching in fluorine- and chlorine-containing plasmas”, *Pure Appl. Chem.* 62.9 (1990) :1709-1720
- [Gottscho 1992] R. A. Gottscho, C. W. Jurgensen, and D. J. Vitkavage, “Microscopic uniformity in plasma etching”, *J. Vac. Sci. Technol. B* 10, 2133 (1992)
- [Haass 2012] M. Haass, “Pulsed plasmas for etch applications”, Thèse de doctorat de l’Université de Grenoble (2012)

- [Haverlag 1994] M. Haverlag, E. Stoffels, W. W. Stoffels, G. M. W. Kroesen, F. J. de Hoog, "Measurements of radical densities in radio-frequency fluorocarbon plasmas using infrared absorption spectroscopy", *J. Vac. Sci. Technol. A* 12, 3102 (1994)
- [Hashimoto 1994] K. Hashimoto, "Charge Damage Caused by Electron Shading Effect", *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) pp. 6013-6018
- [Husain 1978] D. Husain, P.E. Norris, "study of reactions of ground state silicon atoms, Si[3p2(3PJ)], by atomic absorption spectroscopy", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 74, 106 (1978)
- [Hwang 1998] G.S. Hwang, K.P. Giapis, "Mechanism of charging reduction in pulsed plasma etching", *Jpn. J. Appl. Phys.* 37 (1998) pp. 2291-2301
- [Joubert 1994] O. Joubert, G. S. Oehrlein, Zhang, "Fluorocarbon high density plasma. V. Influence of aspect ratio on the etch rate of silicon dioxide in an electron cyclotron resonance plasma", *J. Vac. Sci. Technol. A* 12(3), p.658 (1994)
- [Labelle 2004] C. B. Labelle, V. M. Donnelly, G.R. Bogart, R. L. Opila, A. Kornblit, "Investigation of fluorocarbon plasma deposition from C₄F₈ for use as passivation during deep silicon etching", *J. Vac. Sci. Technol. A* 22(6) (Nov/Dec 2004)
- [Lieberman 1996] M. A. Lieberman, S. Ashida, "Global models of pulse-power-modulated high-density, low-pressure discharges", *Plasma Sources Sci. Technol.* 5 145 (1996)
- [Lieberman 2005] Michael A. Lieberman and Allan J. Lichtenberg, "Principles of Plasma Discharges and Materials Processing", Second Edition, Wiley Edition (2005)
- [Mahorowala 2002] Mahorowala, "Etching of poly-silicon in inductively coupled Cl₂ and HBr discharges. III. Photoresist mask faceting, sidewall deposition, and microtrenching" *J. Vac. Sci. Technol., B* 20 (2002) 1077
- [Mauer 1978] J. L. Mauer, J. S. Logan, L. B. Zielinski ; G. C. Schwartz. "Mechanism of silicon etching by a CF₄ plasma", *J. Vac. Sci. Technol.* 15.5 (1978) : 1734-1738
- [Mojab 1977] C.J. Mojab, The Loading Effect in Plasma Etching, *J. Electrochem. Soc.* 1977 volume 124, issue 8, 1262-1268
- [Okigawa 2003] M. Okigawa, Y. Ishikawa, S. Samukawa, "Reduction of ultraviolet-radiation damage in SiO₂ using pulse-time-modulated plasma and its application to charge coupled 44 device image sensor processes", *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 2448 (2003)
- [Okigawa 2004] M. Okigawa, Y. Ishikawa, Y. Ichihashi, S. Samukawa, "Ultraviolet-induced damage in fluorocarbon plasma and its reduction by pulse-time-modulated plasma in charge coupled device image sensor wafer processes", *J. Vac. Sci. Technol. B* 22, 2818 (2004)
- [Pargon 2011] E. Pargon, L. Azarnouche, M. Fouchier, K. Menguelti, R. Tiron, C. Sourd, O. Joubert, "HBr Plasma Treatment Versus VUV Light Treatment to Improve 193 nm Photoresist Pattern Linewidth Roughness", *Plasma Process. Polym.* 2011, 8, 1184–1195
- [Samukawa 1994a] S. Samukawa, K. Terada, "Pulse-time modulated electron cyclotron resonance plasma etching for highly selective, highly anisotropic, and less-charging polycrystalline silicon patterning", *J. Vac. Sci. Technol. B* 12, 3300 (1994)
- [Samukawa 1994b] S. Samukawa, "Pulse-time-modulated electron cyclotron resonance plasma etching for highly selective, highly anisotropic, and notch-free polycrystalline silicon patterning", *Appl. Phys. Lett.* 64, 3398 (1994)
- [Samukawa 1994c] S. Samukawa, "Highly Selective and Highly Anisotropic SiO₂ Etching in Pulse-Time Modulated Electron Cyclotron Resonance Plasma", *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994) pp. 2133-2138

- [Samukawa 1996] S. Samukawa, T. Mieno, "Pulse-time modulated plasma discharge for highly selective, highly anisotropic and charge-free etching", *Plasma Sources Sci. Technol.* 5 13 (1996)
- [Shin 2012] H. Shin, W. Zhu, V.M. Donnelly, D.J. Economou "Surprising importance of photo-assisted etching of silicon in chlorine-containing plasmas" *J. Vac. Sci. Technol. A* 30, 021306 (2012)
- [Sigmund 1969] P. Sigmund, "Theory of Sputtering : I. Sputtering Yield of Amorphous and Polycrystalline Targets", *Phys. Rev.* 184.2 (1969) : 383-416
- [Tokashiki 2009] K. Tokashiki, H. Cho, S. Banna¹, J. Y. Lee, K. Shin, V. Todorow, W. S Kim, K. Bai, S. Joo, J. D. Choe, K. Ramaswamy, A. Agarwal, S. Rauf, K. Collins, S. Choi, H. Cho, H. J. Kim, C. Lee, D. Lymberopoulos, J. Yoon, W. Han, J.T. Moon, "Synchronous Pulse Plasma Operation upon Source and Bias Radio Frequency for Inductively Coupled Plasma for Highly Reliable Gate Etching Technology", *Jpn. J. Appl. Phys.* 48, 08HD01 (2009)
- [Vempaire 2009] D. Vempaire, G. Cunge, "Probing radical kinetics in the afterglow of pulsed discharges by absorption spectroscopy with light emitting diodes : application to BCl radical", *Appl. Phys. Lett.* 94, 021504 (2009)
- [Yokozawa 1996] A. Yokozawa, H. Ohtake, S. Samukawa, Simulation of a Pulse Time-Modulated Bulk Plasma in Cl₂, *Jpn. J. Appl. Phys.* 35, 2433 (1996)

Chapitre 3

Réacteurs et diagnostics

Tout au long de ce manuscrit, diverses techniques de caractérisation et d'analyse du plasma et des surfaces sont utilisées. Ce chapitre décrit les principes et les équipements utilisés lors de ces expériences. Le réacteur ICP 300 mm du LTM utilisé pour les applications de gravure sera présenté dans un premier temps. Les techniques de caractérisation de matériaux telles que la spectroscopie par photoélectron X (XPS) et la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) et à réflexions internes multiples seront introduites, suivies par les principes de la microscopie électronique à balayage et à transmission (employées pour l'observation de la morphologie des structures nanométriques). Enfin, les techniques de caractérisation du plasma (analyseur en énergie à champ retardé pour la mesure des distributions de vitesse des ions et sonde capacitive plane pour des mesures de flux d'ions résolues en temps) seront détaillées.

3.1 Le réacteur de gravure ICP

3.1.1 Description de l'ensemble

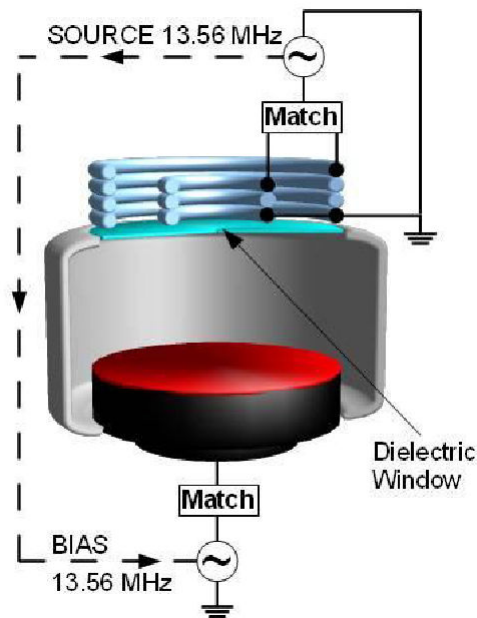


FIGURE 3.1 – Schéma du réacteur de gravure [Banna 2009]

Toutes les expériences de gravure et de caractérisation du plasma sont réalisées dans un réacteur de gravure industriel Centura 300 DPS (Decoupled Plasma Source) commercialisé par la société Applied Materials et dont le principe est schématisé sur la figure 1 [Banna 2009]. Ce réacteur est constitué de deux chambres de gravure (A et B) conçues pour la gravure de substrats 300 mm. Les deux chambres ICP cylindriques sont constituées de parois en Al_2O_3 maintenues à une température de 65°C. Leur diamètre intérieur est de 50 cm avec une hauteur de 17.2 cm. Le porte-substrat est équipé d'un système de clamping électrostatique bipolaire des substrats. La température des substrats est contrôlée au niveau du porte-substrat : un flux d'Hélium en face arrière du substrat assure un transfert thermique efficace avec le porte substrat, maintenant ainsi la température du substrat autour d'une valeur de consigne. Toutes les expériences de gravure sont réalisées avec une température de consigne de 65°C. La société Applied Materials a ajouté plusieurs ports optiques sur la partie haute du réacteur (percés dans un anneau de 7 cm d'épaisseur sous le toit du réacteur) afin d'accueillir les instruments de mesure et de caractérisation. Chaque port optique est un trou cylindrique de 10 cm de longueur et 1 cm de diamètre dans la paroi du réacteur et équipé de hublot en MgF_2 . Le fort facteur d'aspect de ces trous permet d'éviter la formation d'un dépôt et donc la modification de la transmission optique des hublots MgF_2 lors des expériences de spectroscopie optique.

3.1.2 Les générateurs RF

Deux générateurs RF fonctionnant à 13.56 MHz assurent le fonctionnement du réacteur ICP. Le générateur dit « source » alimente l'antenne ICP constituée de deux bobines concentriques de 3 spires (le rapport des courants rf entre les bobines permettant de contrôler l'uniformité radiale du plasma). Les bobines sont séparées de la chambre du plasma par un toit en alumine frittée (diélectrique). Le principe du réacteur ICP a déjà été expliqué dans le chapitre 2 (Fondamentaux de la physique des plasmas). La puissance délivrée par le générateur « source » est souvent appelée par raccourci « puissance source ». Elle contrôle la densité du plasma (flux de radicaux, flux d'ions). Le générateur dit « bias » polarise le porte-substrat par application d'une tension RF à ce dernier. La puissance délivrée par ce générateur est appelée « puissance bias » et contrôle l'énergie des ions. Les plasmas en mode continu possèdent plusieurs limitations notamment en terme d'énergie minimale des ions (généralement supérieure à 13 eV, ce qui induit des dégâts dans les couches minces) mais aussi en terme d'énergie maximale (le courant d'ions étant élevé, il faudrait une puissance considérable pour accélérer ces derniers à des énergies de plusieurs centaines d'eV ce qui n'est pas possible). Pour cette raison, les deux générateurs RF ont été modifiés pour permettre de moduler le plasma en impulsions selon les différents modes présentés à la fin du chapitre 2.

Les fréquences de pulsation sont comprises entre 500 Hz et 20 kHz (généralement, la fréquence est fixée à 1 kHz). Le rapport de cycle (rapport entre temps ON d'un générateur et temps total d'un cycle) quant à lui est généralement compris entre 10 et 90%. En théorie, dans un réacteur ICP, le contrôle de l'énergie des ions est indépendant du contrôle de la densité du plasma. En pratique cependant, ces deux paramètres peuvent avoir un impact l'un sur l'autre, en particulier quand la puissance ICP est faible. En effet, l'application d'une puissance bias au substrat contribue à l'ionisation du gaz par couplage capacitif quand la densité de plasma est faible. C'est ainsi que dans le cas des plasmas synchronisés pulsés, une partie significative du flux ionique bombardant le substrat est due au couplage capacitif. Nous reviendrons sur ce point plus tard dans ce manuscrit (chapitre acide acétique).

3.1.3 Les diagnostics rattachés au réacteur

Le réacteur est connecté à un analyseur XPS via une plateforme de transfert sous vide permettant ainsi des analyses quasi in situ des substrats 300 mm. Les deux chambres A et B sont équipées pour réaliser des mesures de spectroscopie d'émission optique du plasma. Les hublots décrits plus tôt permettent aussi de mettre en place un dispositif pour les mesures d'absorption UV et VUV ou des mesures de flux d'ions par sonde capacitive plane (décrite plus loin). La chambre A est reliée à un spectromètre de masse et dispose d'un ellipsomètre in-situ afin d'effectuer des mesures d'épaisseurs in-situ post-procédé ou bien en temps réel. Des mesures d'énergie des ions par analyseur en énergie à champ retardé (RFEA) sont également possibles (fig. 2).

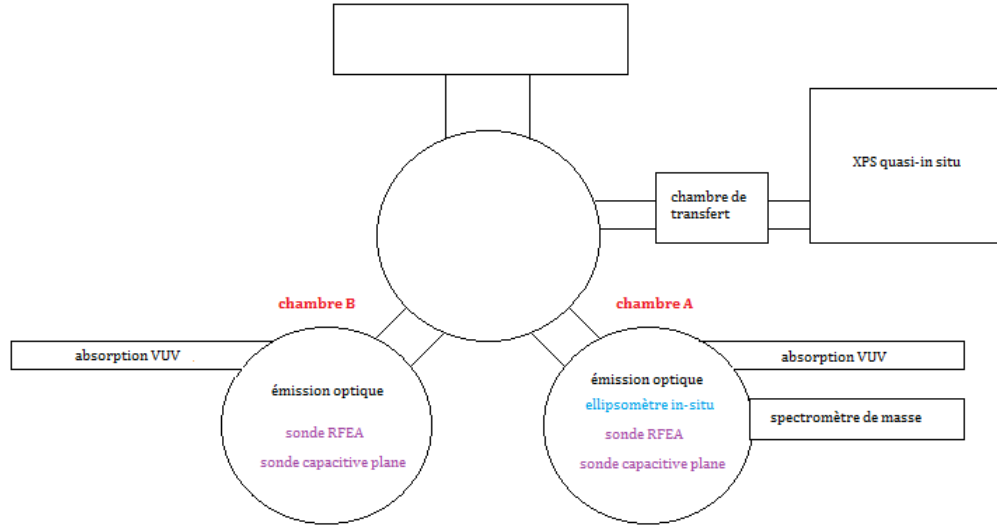


FIGURE 3.2 – Schéma du réacteur 300mm et des différentes techniques de diagnostics disponibles.

3.2 Diagnostics des surfaces

3.2.1 La spectroscopie de photoélectrons X

La spectroscopie XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) est basée sur l'effet photoélectrique : lors de l'irradiation par des photons X, les atomes d'un solide émettent des photoélectrons. Pour des énergies de l'ordre du keV, ce régime est prédominant [Duc 1998]. Le principe de la spectroscopie XPS consiste à analyser l'énergie cinétique des photoélectrons émis lors de l'irradiation de l'échantillon par un faisceau mono énergétique de photons X. L'énergie de liaison E_L caractérisant un électron d'un niveau électronique donné, est directement accessible par la simple relation de conservation de l'énergie :

$$E_L = h\nu - E_{cin} - \varphi_{spec}$$

où $h\nu$ est l'énergie des photons X incidents, E_{cin} l'énergie cinétique mesurée et φ_{spec} la fonction d'extraction du spectromètre et correspond à la différence des travaux de sortie de l'électron dans l'échantillon et dans le spectromètre. Elle représente la différence en énergie entre le niveau de Fermi commun et leurs niveaux de vide respectifs (figure 3). Tout électron des couches électroniques de coeur ou de valence dont l'énergie de liaison est inférieure à $h\nu$ peut être extrait.

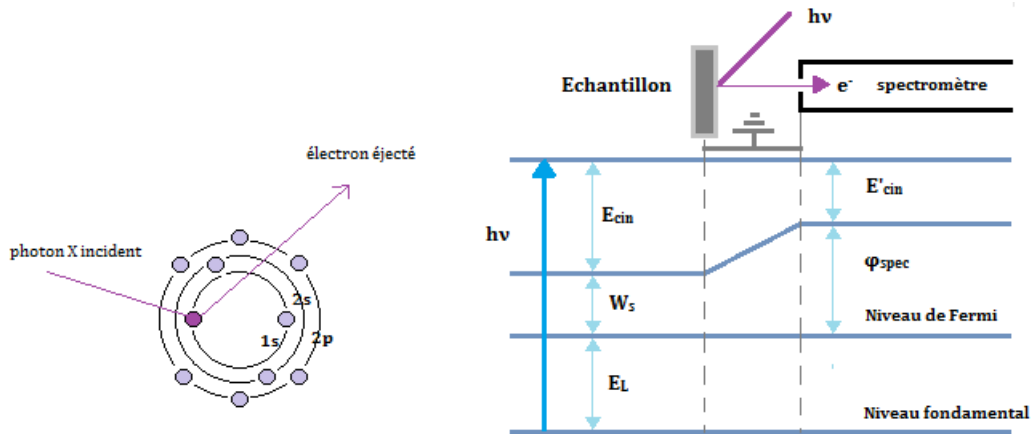


FIGURE 3.3 – Diagramme énergétique de la photo émission

Le spectre des énergies de liaisons des électrons de cœur est spécifique à chaque atome ce qui permet son identification et son dosage dans un composé (homogène) donné. Tous les atomes possédant des niveaux de cœur (soit tous sauf H et He) sont détectables. L'XPS est une méthode d'analyse élémentaire. Lors du transfert de l'électron vers la surface à travers le solide, celui-ci peut subir des interactions inélastiques qui se traduisent par l'existence d'un libre parcours moyen λ . Ce libre parcours moyen détermine avec θ (l'angle avec lequel le photoélectron quitte la surface par rapport à la surface) l'épaisseur analysée. 98 % du signal provient d'une profondeur inférieure à $3\lambda \sin \theta$. L'XPS utilisé est un modèle Theta 300 modifié de la société Thermo-Fisher. Il est relié au bâti de gravure grâce à une chambre de transfert sous vide, ce qui permet les analyses quasi *in-situ* des substrats 300 mm que nous traitons puisque les échantillons ne sont pas remis à l'air (les couches réactives surfaciques ne subissent pas de modifications chimiques telles que l'oxydation par exemple). Toutes les analyses dans ces travaux de thèse ont été effectuées à angle fixe (90°) afin d'obtenir des informations dans le volume du matériau sur une profondeur d'environ 10 nm. Tous les spectres ont été enregistrés avec une énergie de passage des photoélectrons dans l'analyseur de 60 eV et un pas de 0.05 eV pour obtenir la meilleure résolution possible.

3.2.2 Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed Spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé [Tolstoy 2003]. Elle permet l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et l'intensité réfléchi ou transmise sera atténuée. Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5\text{--}25\text{ }\mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse [Tolstoy 2003 - p.461 -468]. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption (fig.4).

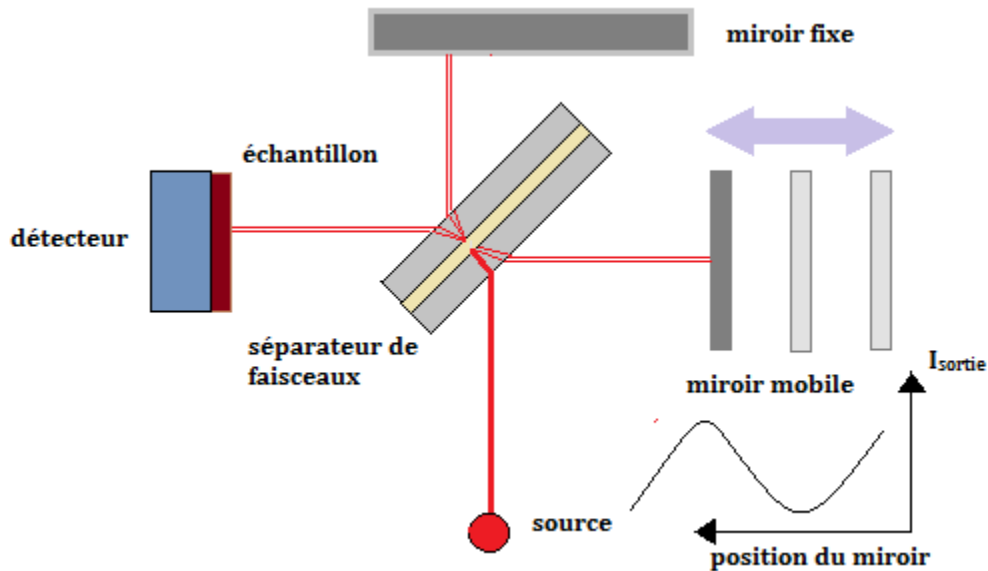


FIGURE 3.4 – Schéma simplifié d'un spectromètre à transformée de Fourier

Le faisceau infrarouge provenant de la source est dirigé vers l'interféromètre de Michelson. Le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile (ce dernier modifie la différence de chemin optique). Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où les absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur dont le signal apparaît comme un interférogramme (intensité en fonction de la position du miroir, somme de toutes les fréquences du faisceau) qui est ensuite converti en un spectre infrarouge par transformée de Fourier. Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- *Informations qualitatives* : Les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables fournies dans la littérature permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents dans le matériau sondé.
- *Informations quantitatives* : L'intensité de l'absorption à une longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption. En mesurant l'aire caractéristique de la bande d'absorption on peut, si on connaît l'épaisseur de la couche, comparer la concentration d'un groupement chimique donné dans plusieurs échantillons ou encore, si on a une composition constante avoir une idée de l'épaisseur des films les uns par rapport aux autres. Pour avoir une mesure absolue il convient d'étalonner auparavant les couches par une autre technique pour pouvoir établir une relation expérimentale entre intensité du signal et concentration ou épaisseur.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. La grande diversité des montages expérimentaux permet la caractérisation de pratiquement tout type d'échantillon, quel que soit leur état physique ou de surface :

- Couches déposées sur un substrat transparent en infrarouge : montage en transmission.
- Couches déposées sur un substrat non-transparent en infrarouge : montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).
- Films polymères : montage en transmission (si épaisseur faible $< 10 \mu m$), montage de Réflexion Totale Atténuée (ATR).

Cependant, dans le cas de couches inférieures à 500 Å d'épaisseur, la spectroscopie FTIR conventionnelle atteint ses limites de sensibilité et de détection. La couche des copolymères à blocs étant de cet ordre de grandeur, il faut veiller à travailler avec des épaisseurs de couches suffisantes. Dans le cas de très fines couches (quelques dizaines de nanomètres), un montage à réflexions multiples totales internes (MIR) permet d'augmenter sensiblement l'absorption par rapport à un montage à transmission à l'angle de Brewster.

Le principe des dispositifs à réflexion est de réfléchir le faisceau optique plusieurs fois à l'interface entre l'échantillon et un cristal transparent aux infrarouges mais d'indice de réfraction élevé et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon. La loi de Snell-Descartes prédit que le faisceau infrarouge initial d'intensité I_{source} traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal/échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En pratique, une onde évanescence pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon (en contact direct avec le cristal) et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée. L'intensité de la lumière réfléchie I_R est mesurée par un détecteur de réflexion (figure 5a). En pratique, de multiples réflexions internes sont utilisées pour amplifier l'intensité d'absorption (figure 5b).

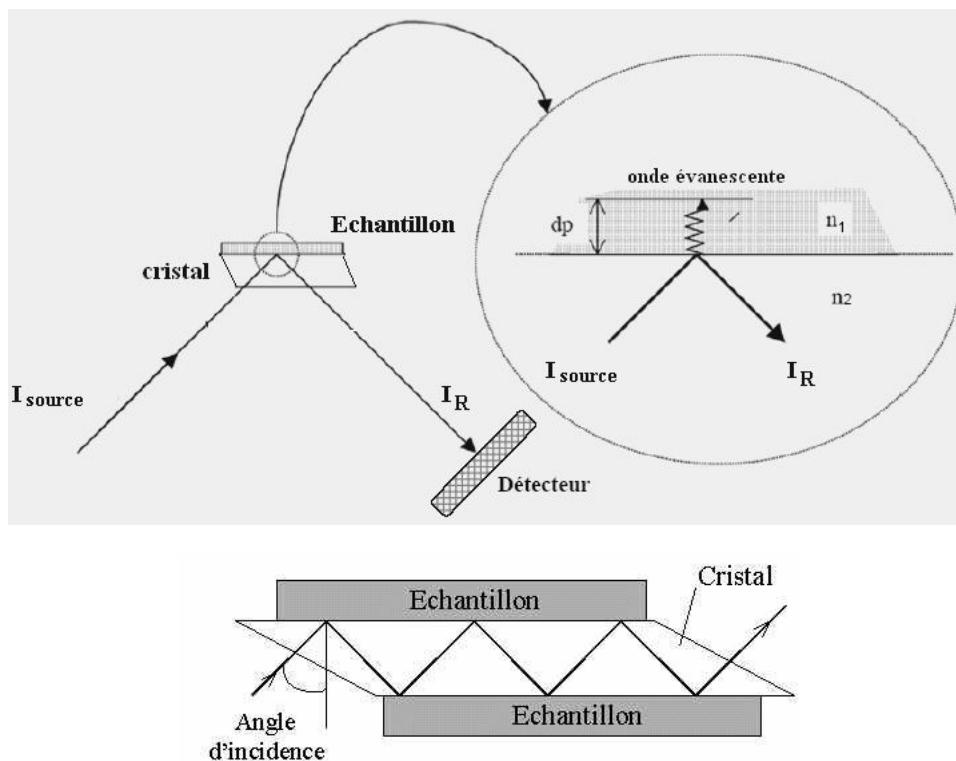


FIGURE 3.5 – Schéma de principe de la spectroscopie infrarouge à réflexion multiple. (source : Cours de Spectroscopie Infrarouge/ A. EL HAJJI & S.ZAYDOUN)

Une particularité de la spectroscopie à réflexion multiple est qu'il n'est pas possible de comparer deux spectres directement : les intensités absolues ne sont pas conservées d'une expérience à l'autre (l'intensité du signal est fortement dépendant de l'angle d'incidence, de l'atmosphère traversé, etc...), seules les intensités relatives entre deux bandes d'absorption le sont. Considérons l'intensité absolue des pics 0 et 1 des spectres A et B , notés A_0 et A_1 pour le spectre A et B_0 , B_1 pour le spectre B . Il n'est pas possible de comparer directement A_0 avec B_0 et A_1 avec B_1 . A la place, il est possible de comparer A_0/A_1 et B_0/B_1 .

3.3 Dispositifs d'analyse morphologique

3.3.1 La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique d'observation très rapide qui permet de mettre en évidence la morphologie des surfaces [Ruste 2006]. Elle repose sur l'utilisation d'un pinceau d'électrons très fin qui va balayer l'échantillon. Lorsqu'ils pénètrent l'échantillon, les électrons énergétiques vont subir des interactions inélastiques. Chacune des interactions inélastiques va émettre, entre autres, des électrons secondaires de quelques eV d'énergie. La détection et l'analyse de ces électrons secondaires permettent de reconstruire la morphologie de l'échantillon observé. Les échantillons ont une dimension d'environ 5×3 mm. Dans le cas des matériaux isolants, tels que les copolymères à blocs, nous procédons à une métallisation pour évacuer les charges. Celle-ci consiste à pulvériser une couche de Platine de quelques nanomètres à la surface de l'échantillon. Le chapitre suivant se concentrera davantage sur les incertitudes liées à cette technique. Le microscope utilisé au cours de cette thèse est le modèle HITACHI S5000 dont la résolution est annoncée à 0.6 nm pour une tension d'accélération de 30 kV. Cependant, cette résolution théorique est difficilement atteignable dans les conditions réelles d'utilisation (bruit dans la salle blanche, vibrations, effets de charge, sauts de tension, etc...).

3.3.2 Micro-usinage FIB et microscopie électronique à transmission (TEM)

Le FIB (Focused Ion Beam ou Faisceau d'Ion Focalisé) est une technique de micro-usinage utilisée pour la fabrication de lames fines de quelques dizaines de nanomètres par gravure (pulvérisation). Ces lames sont ensuite observées par Microscopie Electronique en Transmission (TEM) ou par Transmission par Balayage (STEM). La résolution de ces techniques est bien meilleure que celle du MEB et permet l'analyse détaillée de couches très fines (jusqu'à l'échelle atomique dans le cas du TEM). De même que le MEB, cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière. Cette fois-ci en revanche, les électrons analysés sont ceux qui ont traversé l'échantillon.

3.4 Diagnostics plasma

3.4.1 L'analyseur en énergie des ions à champ retardé (RFEA)

Un analyseur multi-grilles «SEMION» développé et commercialisé par la société irlandaise Impedans Ltd [Gahan 2008], [Gahan 2009], [Gahan 2012] est utilisé pour les mesures de distribution en énergie des ions. Cet analyseur est fixé au centre d'un substrat Silicium 300 mm et déposé sur le porte substrat du réacteur. Les câbles RF sont protégés dans une gaine flexible en céramique, ce qui limite les dégradations que pourraient engendrer le plasma. Ce câble est extrait du réacteur grâce à une bride adaptée, reliée au système électronique. Le signal est reçu par un ordinateur qui permet l'analyse des distributions en énergie des ions.

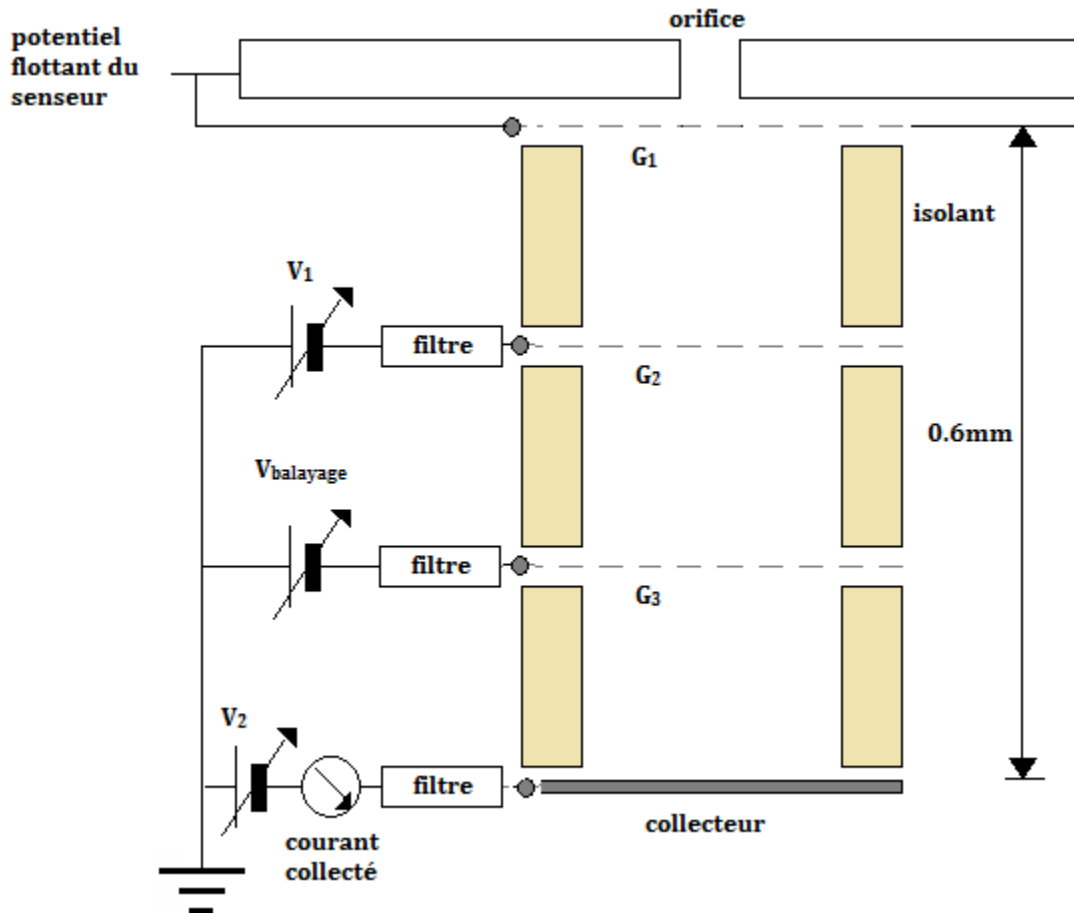


FIGURE 3.6 – Schéma de l'analyseur d'énergie à champ retardé

Le capteur est un système constitué d'un empilement de 3 grilles et d'un collecteur protégés du plasma par un cache en aluminium anodisé percé de trous de $800\ \mu\text{m}$ de diamètre laissant entrer les ions du plasma

dans l'analyseur. Cette couche anodisée isolante a été retirée en face arrière pour permettre un bon contact électrique avec le Silicium ce qui permet de s'assurer que le potentiel de référence du senseur est bien identique à celui du substrat. Toutes les grilles sont en Nickel et percées de trous de $18 \mu\text{m}$ de diamètre qui assurent en principe une transmission de 50%. Pour plus de clarté, seul un des nombreux orifices de collection de $800 \mu\text{m}$ de diamètre est représenté sur la figure 8. La première grille G_1 est connectée électriquement au substrat, ce qui permet de suivre le potentiel présent au niveau du substrat, de fournir une référence de potentiel et d'empêcher le champ électrique présent dans l'analyseur de perturber la gaine du plasma au-dessus de la sonde. Cette grille permet également d'empêcher le plasma de pénétrer dans le senseur. En effet, le diamètre des trous ($18 \mu\text{m}$) est inférieur à la longueur de Debye pour les conditions étudiées (typiquement une centaine de μm). La seconde grille G_2 est polarisée négativement d'environ -60 V par rapport à G_1 . Ainsi, les électrons énergétiques du plasma sont repoussés et ne peuvent entrer dans l'analyseur. La troisième grille G_3 discrimine les ions en énergie. Pour ce faire, le potentiel DC est balayé depuis la valeur du potentiel de G_1 jusqu'à une valeur d'environ 20 V (voir plus selon la largeur de la distribution attendue) au-dessus du potentiel plasma. Seuls les ions ayant une vitesse supérieure à la vitesse requise ($\sqrt{\frac{e\varphi}{m}}$) pour franchir le potentiel φ imposé par G_3 peuvent passer et atteindre le collecteur, la variation de φ change la condition de passage et donc le courant collecté dont la dérivée (par rapport au potentiel de G_2) est la fonction de distribution de vitesses des ions (IVDF). Par abus de langage, on parle de fonction de distribution en énergie des ions dans la littérature mais il s'agit bien d'une IVDF. Le collecteur C est polarisé négativement (-20 V) par rapport à G_3 pour capturer tous les ions qui passent la barrière de potentiel de G_3 . Ces ions ne sont pas accélérés de façon trop intense pour ne pas générer la création d'électrons secondaires qui causeraient une distorsion du courant mesuré. Pour chaque valeur de potentiel que prend G_3 , le courant correspondant est mesuré grâce au collecteur. Des filtres passe-bande à haute impédance, placés entre chacune des grilles et l'électronique, forcent les grilles à flotter au potentiel du porte substrat. Dans le cas des plasmas pulsés où la puissance de polarisation est modulée en créneaux, le potentiel d'autopolarisation varie à des fréquences de l'ordre du kHz; des filtres passe-bande ($1\text{kHz} - 100 \text{ MHz}$) permettent aux grilles de suivre la fréquence RF ($13,56 \text{ MHz}$) ainsi que ces variations. Le collecteur et toutes les grilles flottent donc au potentiel RF et DC dont la valeur est mesurée avant chaque mesure puis soustraite à la tension de discrimination pour obtenir les valeurs en énergie correctes. Le courant mesuré au niveau du collecteur permet d'obtenir une courbe $I - V$ caractéristique dont la dérivée est la distribution en vitesse des ions (figure 7).

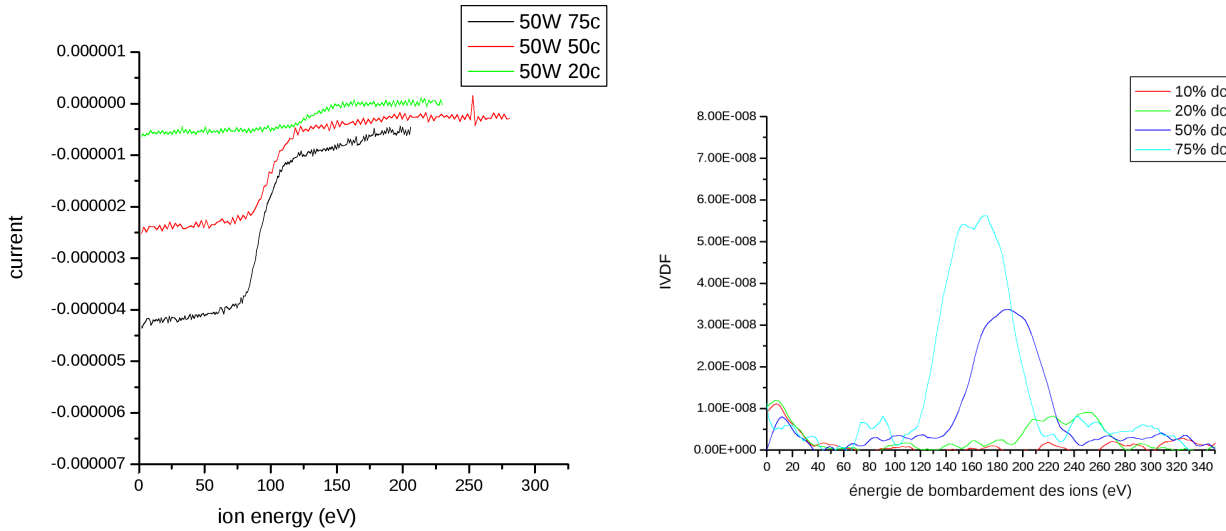


FIGURE 3.7 – (à gauche) Mesures RFEA de courant collecté et (à droite) IVDF associée en fonction de l'énergie des ions

3.4.2 La sonde de flux ionique

La technique de sonde de flux ionique à couplage capacitif s'appuie sur le principe d'autopolarisation : lorsqu'une surface est exposée au plasma, elle va diminuer naturellement son potentiel pour limiter la perte

des électrons du plasma et équilibrer les flux ionique et électronique perdus sur sa surface [Braithwaite 1996]. La sonde est polarisée grâce à une capacité de blocage alimentée par un générateur RF à 10 MHz afin d'assurer une autopolarisation efficace de la sonde tout en évitant des phénomènes de battements avec les fréquences des générateurs RF source et bias (13.56 MHz). Tant qu'elle est alimentée, la capacité va se charger négativement (autopolarisation). L'amplitude de la puissance RF et la valeur de la capacité de blocage sont choisies de sorte que la sonde soit polarisée à environ -60V afin de repousser les électrons du plasma. Suite à l'arrêt de l'alimentation RF, la sonde restant polarisée de négativement ne va collecter que les ions positifs (et pas les électrons). Le flux de Bohm d'ions positifs va alors décharger la capacité. A flux de Bohm et capacité constants, la décharge de la capacité est linéaire. En mesurant le courant de décharge pour une capacité connue, il est donc possible d'obtenir une mesure directe du flux d'ions. En revanche, lorsque le potentiel de la sonde se rapproche du potentiel flottant, les électrons du plasma ne sont plus repoussés et atteignent la surface de la sonde. Le courant chute alors drastiquement jusqu'au potentiel flottant. Du choix de la capacité dépend la polarisation efficace de la sonde, garantissant que tous les électrons du plasma sont repoussés au début de la période OFF. Le flux d'ions peut être obtenu à partir des mesures du potentiel de la sonde sur l'oscilloscope ($I = C \frac{dV}{dt}$) ou directement en mesurant le courant de décharge à travers une résistance.

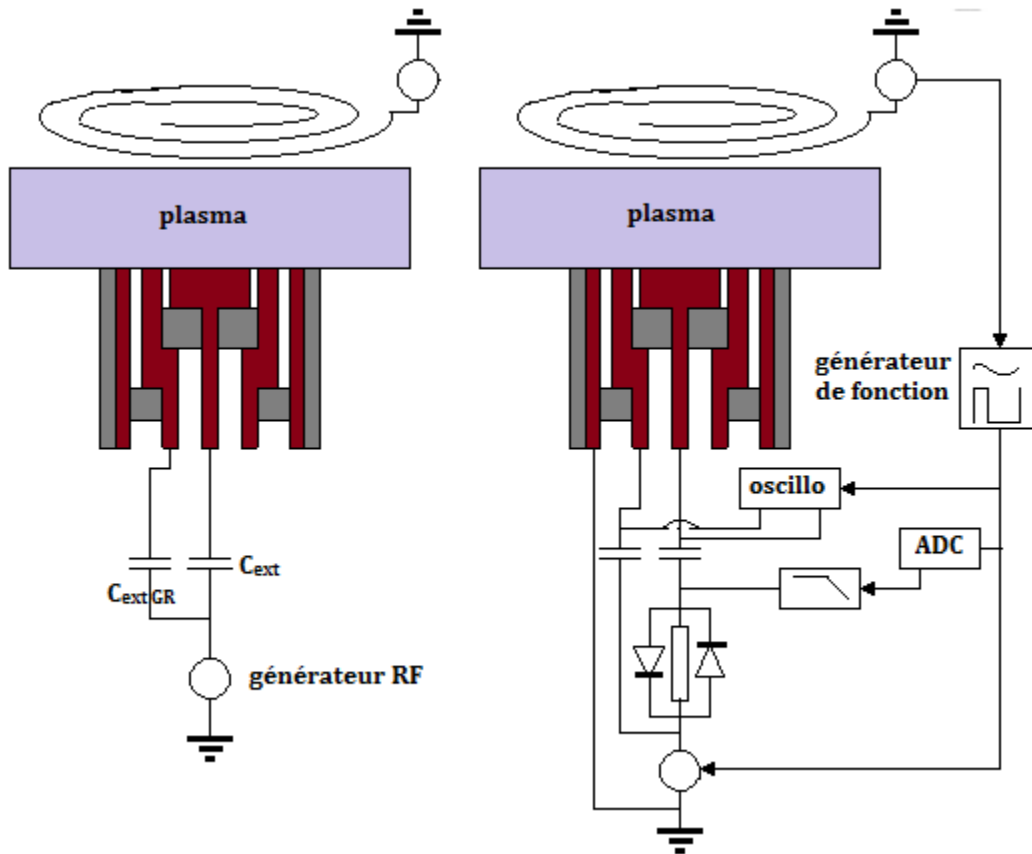


FIGURE 3.8 – Schéma de la sonde de flux d'ions en mode (gauche) continu et (droite) résolu en temps

Une amélioration du montage originel [Booth 2000] (utilisée au laboratoire) consiste en effet à mesurer directement le courant de décharge de la capacité à travers une résistance de 100Ω placée en série entre la capacité de blocage et le générateur RF, ce qui permet une mesure directe du courant (plutôt que de dériver la tension, ceci permet à la méthode d'avoir un excellent rapport signal/bruit). Deux diodes « tête-bêche » sont connectées en parallèle à cette résistance. Lorsque la RF est allumée, les diodes sont passantes et la capacité se charge. Quand la RF s'éteint, la tension diminue sous le seuil des diodes qui deviennent bloquantes : la totalité du courant passe donc dans la résistance. La tension aux bornes de la résistance (proportionnelle au courant à mesurer, $V = Ri$) est échantillonnée par un convertisseur analogique digital (A/D de National

Instruments, résolution 16 bits, échantillonnage 1,2 Ms/s) protégé de la puissance RF par un filtre passe bas (circuit LC). Dans un montage non résolu en temps, le convertisseur est déclenché par les pulses RF du générateur 10 MHz afin de capturer les variations temporelles de la décharge de la capacité de blocage lorsque la RF est éteinte. Un programme LABVIEW permet ensuite d'accumuler le signal sur un nombre de pulses important. La sonde en elle-même consiste en une surface plane de 1 cm^2 entourée d'un anneau de garde (de 1 cm^2 également) maintenu à un potentiel identique à celui de la sonde afin de limiter les effets de bords et de distorsions de la gaine (figure 9). Ainsi, l'aire de la gaine au-dessus de la sonde reste constante pour toutes les mesures de flux, ce qui assure une bonne saturation du courant ionique et donc la fiabilité des mesures. En pratique, l'anneau de garde est polarisé indépendamment de la sonde et sa capacité de blocage est ajustée de manière à ce que les variations temporelles de la sonde et de l'anneau restent les plus proches possibles.

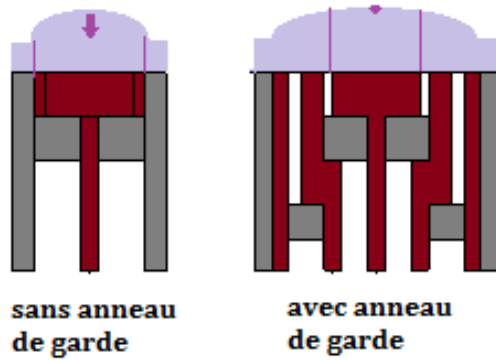


FIGURE 3.9 – Effets de bords pour la gaine sans et avec anneau de garde

Ce système a été adapté pour des mesures résolues en temps (cas des plasmas pulsés). En mode pulsé, le générateur RF (13.56 MHz) du réacteur émet un signal à la fréquence de pulsation pour synchronisation. Ce signal est récupéré et sa fréquence divisée par un générateur de fonction afin de servir de déclencheur au générateur RF 10 MHz. En général, il faut plusieurs pulses de ce dernier pour polariser suffisamment négativement la sonde et repousser les électrons du plasma. La fréquence et le rapport de cycle des impulsions sont donc choisis de telle sorte que plusieurs pulses de plasma soient nécessaires pour décharger la capacité. Typiquement, pour analyser le plasma à 1kHz (période de 1 ms), la sonde est polarisée par un signal RF modulé à environ 50 Hz (période de 20 ms soit 20 pulses plasma). La figure 10 montre le signal récupéré par le logiciel LABVIEW en sortie du convertisseur A/D. Il s'agit directement du courant ionique du plasma en fonction du temps et il apparaît que le rapport signal sur bruit du système est remarquable.

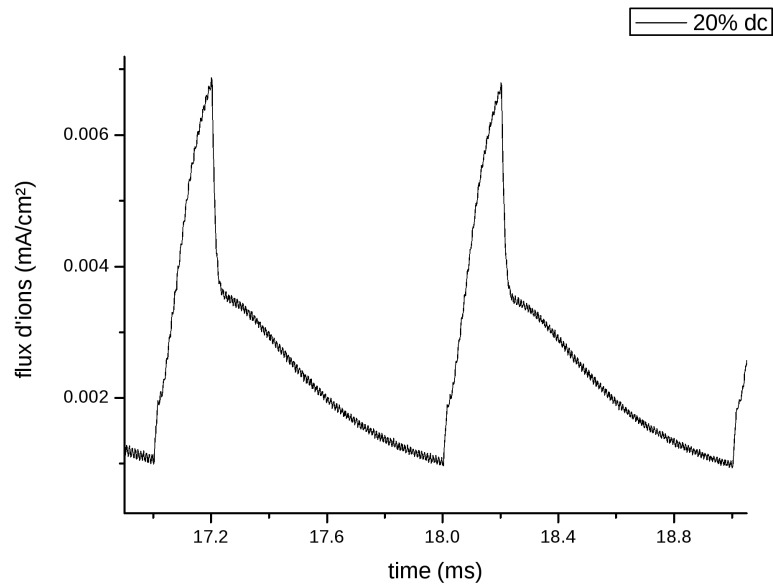


FIGURE 3.10 – Flux d'ions résolu en temps mesuré pour un plasma pulsé

Les plasmas qui seront étudiés à l'aide de cette sonde n'induisent pas ou peu de dépôt. Cependant, un dépôt isolant induit une capacité de blocage additionnelle dans le circuit électrique : si cela ne perturbe pas le courant de décharge (les capacités sont en série) le potentiel réel à la surface de la sonde est inconnu [Braithwaite1996], [Braithwaite2003], [Braithwaite2009], [Booth2000], [Darnon2013].

Bibliographie

- [Banna 2009] S. Banna, A. Agarwal, K. Tokashiki, H. Cho, S. Rauf, V. Todorow, K. Ramaswamy, K. Collins, P. Stout, J-Y Lee, J. Yoon, K. Shin, S-J Choi, H-S Cho, H-J Kim, C. Lee, D. Lymberopoulos, “Inductively Coupled Pulsed Plasmas in the Presence of Synchronous Pulsed Substrate Bias for Robust, Reliable”, and Fine Conductor Etching, *IEEE T. Plasma. Sci.* 37 (2009) 1730.
- [Booth 2000] J.P. Booth, N.St. J. Braithwaite, A. Goodyear, P. Barroy, “Measurements of characteristic transients of planar electrostatic probes in cold plasmas”, *Rev. Sci. Instrum.* 71, 2722 (2000)
- [Braithwaite 1996] N.St J. Braithwaite, J.P. Booth, G. Cunge, “A novel electrostatic probe method for ion flux measurements”, *Plasma Sources Sci. Technol.* 5 677, 1996
- [Braithwaite 2003] N. St J. Braithwaite, T.E. Sheridan, R.W. Boswell, “Transient RF self-bias in electropositive and electronegative plasmas”, *J. Phys. D : Appl. Phys.* 36 2837–44, 2003
- [Braithwaite 2009] N. S. J. Braithwaite, G. C. B. Clarke and J. W. Bradley, *Electrical Probes for Monitoring Electron Density, Ion Flux and Film Properties in Deposition Plasmas*, Soc. Of Vac ; Coaters Technical Conference, 2009
- [Darnon 2013] M. Darnon, G. Cunge, N. St J. Braithwaite, “Time-resolved ion flux, electron temperature and plasma density measurements in pulsed Ar plasma using a capacitively coupled planar probe”, *Plasma Sources Science and Technology*, Volume 23, Number 2, 25002 (2014)
- [Duc 1998] T-M Duc, “Analyse de surface par ESCA – principe et instrumentation”, *Techniques de l’ingénieur* p2625 1998
- [Gahan 2008] D. Gahan, B. Dolinaj, M. B. Hopkins, “Retarding field analyzer for ion energy distribution measurements at a radio-frequency biased electrode”, *Rev. Sci. Instrum.* 79, 033502 (2008)
- [Gahan 2009] D. Gahan, B. Dolinaj, C. Hayden, M. B. Hopkins, *Retarding Field Analyzer for Ion Energy Distribution Measurement Through a Radio-Frequency or Pulsed Biased Sheath*, *Plasma Process. Polym.* 6, S643 (2009)
- [Gahan 2012] D. Gahan, S. Daniels, C. Hayden, P. Scullin, D.O’Sullivan, Y.T. Pei, M.B. Hopkins, “Ion energy distribution measurements in rf and pulsed dc plasma discharges”, *Plasma Sources Sci. Technol.* 21, 024004 (2012)
- [Ruste 2006] J. Ruste, “Microscopie électronique à balayage – principe et équipement”, *Techniques de l’ingénieur* p. 865 (2006)
- [Tolstoy 2003] Tolstoy, V. P. (Valeri P.) *Handbook of infrared spectroscopy of ultrathin films*, Editions John Wiley & Sons, Inc. (2003)

Chapitre 4

Méetrologie

Le but de ce chapitre est de présenter les difficultés rencontrées au cours de cette thèse en termes de métrologie. Dans une première partie, les méthodes employées pour mesurer des épaisseurs et la défektivité dans le cas de copolymères à blocs sont présentées. Dans une deuxième partie, nous discuterons les techniques utilisées pour la mesure de CD et de dispersion de CD au SEM et au CD-SEM et de leur robustesse. Dans une troisième partie, nous proposerons une stratégie pour améliorer la robustesse de ces méthodes. Enfin, les techniques de super-résolutions seront introduites et les résultats obtenus en utilisant ces techniques.

4.1 Mesures d'épaisseur, vitesses de gravure et défektivité

4.1.1 Ellipsométrie

Deux méthodes sont traditionnellement employées pour les mesures de vitesse de gravure :

- la spectroscopie par émission optique qui permet de détecter quand un matériau est gravé (et consécutivement, quand il est entièrement consommé) par le suivi de l'émission optique par certains produits de gravure. Cela nécessite toutefois une bonne connaissance de l'épaisseur initiale de la couche à graver. Dans le cas du PS-*b*-PMMA, les produits issus de la gravure des deux polymères peuvent être très semblables (ceux à base d'oxygène viennent certes du PMMA mais ceux à base de carbone peuvent provenir du PS également), ce qui rend délicat l'utilisation d'une telle technique.
- L'ellipsométrie est basée sur des modèles de matériaux multi-couches dont la qualité permet d'atteindre une précision allant jusqu'à l'Ångström dans des cas de couches uniformes, de matériaux très bien connus et déterminés et à rugosité faible.

Dans le cas de copolymères à blocs, l'ellipsométrie rencontre de nombreux problèmes. Tout d'abord, dans le cas de cylindres verticaux, les deux matériaux sont intégrés verticalement l'un dans l'autre (un cylindre de PMMA dans une matrice de PS), ce qui diffère nettement du cas habituel d'utilisation de l'ellipsométrie : un empilement de couches uniformes de différents matériaux. La deuxième difficulté vient du fait que l'on souhaite mesurer des épaisseurs après gravure d'un de ces matériaux : il est nécessaire d'intégrer un coefficient de vide élevé (30 % dans notre cas) complexifiant ainsi encore le modèle. Les plasmas d'hydrogène qui seront utilisés pour ces travaux de thèse tendent à modifier les propriétés électriques et optiques des matériaux, ce qui signifie qu'une modification du modèle du matériau peut être nécessaire selon les conditions de gravure plasma : le matériau après la gravure n'est plus le même qu'avant. In fine, l'élaboration d'un modèle ellipsométrique suffisamment fiable est un défi très chronophage que nous avons évité.

4.1.2 Mesures de vitesses de gravure

Une option pour pallier aux difficultés rencontrées avec l'ellipsométrie sur des dispositifs à base de copolymères à blocs auto-organisés est de mesurer les épaisseurs (et donc les vitesses de gravure) sur des couches uniformes d'homopolymères (un copolymère à bloc est un assemblage des deux homopolymères reliés par une liaison covalente, on aurait donc ici une couche de PS ou une couche de PMMA seulement) déposées sur un substrat du type Silicium ou SiO_2 . Le problème est qu'il est impossible d'extrapoler des vitesses de gravure mesurées sur des homopolymères à des copolymères à blocs auto-organisés. Les effets de loading (très importants étant donné la densité des motifs de PMMA dans le PS), d'écrantage des ions et des radicaux pour des trous à fort rapport d'aspect (les cylindres de PMMA étudiés ont un rapport d'aspect de l'ordre de 5 :1) peuvent avoir un effet très important sur les vitesses de gravure des deux matériaux. De plus, les interfaces PS/PMMA dans les copolymères à blocs font que ces derniers se comportent différemment des homopolymères. S'il devient nécessaire de connaître les vitesses de gravure du PS et du PMMA, ces mesures doivent donc directement être effectuées sur les copolymères organisés.

In fine, l'approche la plus adaptée à la mesure de vitesse de gravure dans notre cas est une mesure directe par microscope électronique à balayage (SEM). Le souci de cette approche est le manque de précision du SEM pour la mesure d'épaisseur, les électrons secondaires pouvant provenir de plusieurs nanomètres sous la surface et les matériaux observés étant isolants, des effets de charge viennent davantage réduire la précision des mesures. Afin de réduire ces effets de charge, les échantillons observés au SEM subissent une étape de métallisation : un dépôt d'une couche de platine de 1.5 nm d'épaisseur par pulvérisation cathodique. Nous considérerons alors dans nos mesures d'épaisseur une incertitude de ± 3 nm classique pour un SEM et qui suffit déjà à nos besoins (les vitesses de gravure ne sont pas des données critiques pour nos études).

4.1.3 Mesure de défektivité

Une étude assez précise de la défektivité peut être effectuée via un diagramme de Voronoï (équivalent à une triangulation de Delaunay) [Voronoi diagrams + JFA] afin de détecter un nombre anormal de proches voisins à un trou [Tiron 2011]. La défektivité qui nous intéressera porte uniquement sur le nombre de trous non transférés (peu importe le nombre de voisins) à savoir le rapport entre le nombre de trous transférés et le nombre de trous à l'origine (qui sera noté D). Bien que l'adaptation des diagrammes de Voronoï à cette problématique soit réalisable (un trou manquant change le nombre de trous voisins), il devient alors très délicat de distinguer les défauts issus de la gravure (trou originellement présent non transféré) des défauts initiaux (trous jamais présent). Ce problème est loin d'être trivial ; heureusement, seule une estimation grossière de D nous intéresse. En effet, notre étude portant sur l'impact du plasma sur la défektivité observée, les variations de cette dernière seront suffisamment large pour tolérer une marge d'erreur de quelques %.

Si x est le nombre de trous non transférés, L_0 la période du copolymère alors on peut approcher le taux de défaut D par :

$$D = \frac{x}{x_0}$$

avec $x_0 \sim \frac{\text{surface de l'image}}{L_0^2}$ nombre de trous total attendus. En pratique, x_0 dépend de l'orientation des grains du matériau qui change selon l'endroit observé. Toutefois, les trous partiellement recouverts aux bords de l'image étant automatiquement exclus (on ne peut pas en tirer de diamètre vu qu'ils sont incomplets sur l'image), la variation apportée par l'orientation des grains sur x_0 n'a jamais pu dépasser la dizaine de trous pour une image en comprenant généralement plus de cent cinquante. Nous prendrons bien garde par conséquent de ne considérer des variations de D supérieures à 10%.

Chaque image SEM de résolution R (640 * 480 ici) présente une échelle avec une longueur étalon et le grossissement. Dans notre cas, la longueur étalon mesure toujours 155 pixels. Ainsi, pour un grossissement de x300K, cet étalon représente 100 nm (distance que l'on notera e et qui dépend donc du grossissement choisi), ce qui signifie que le côté d'un pixel représente à cette échelle une longueur de $100/155 \sim 0.65$ nm. L'expression précédent peut donc être reformulée ainsi :

$$D = \frac{xL_0^2}{R \cdot \frac{e}{155}}$$

Le nombre x de trous non transférés est obtenu comme la différence entre le nombres de trous transférés déterminé automatiquement par reconnaissance de motifs et x_0 .

Nous verrons que cette méthode simple bien qu'approximative suffira à nos besoins tant les variations de défektivité observés seront larges (de l'ordre de 20%).

4.2 Mesures des dimensions au SEM

Les dimensions des trous (CD) et leur distribution sont estimées à partir d'images SEM ou CD-SEM (SEM en « vue de dessus » des trous). Ces méthodes de caractérisation ont été développées pour des dimensions bien moins agressives que celles rencontrées dans le cas du PS-b-PMMA, tant et si bien que les dispersions de CD demandées par l'ITRS (<1nm pour des CD moyens de 10nm) sont bien au-delà de la résolution des SEM et CD-SEM. Les postes d'incertitudes dans le cas d'une mesure SEM sont nombreux, pour en citer quelques-uns : qualité des réglages (focus, astigmatisme, etc...), dérives mécaniques, bruit de la mesure (vibrations, sauts de tension, bruit électromagnétique), effets de charge sur des matériaux isolants, largeur du faisceau (de basses tensions d'accélération réduisent les effets de charge mais diminuent la résolution du faisceau), surface observée (observer une faible surface concentre l'énergie du faisceau électronique sur une zone réduite, ce qui peut augmenter les effets de charge ou dégazage de résines), temps d'acquisition de l'image, algorithme de compression utilisé pour l'image, aliasing, sensibilité de la technique de mesure des motifs, etc. A titre de référence, mesurer un nanomètre n'a de sens que si l'outil de mesure est précis à l'Angström, or un SEM aura dans des cas pratiques une précision de l'ordre (voir supérieure à) de 2 nm. Nous savons donc déjà que l'outil n'est pas idéal mais il reste bien plus adapté à des études statistiques qu'un TEM à la précision atomique. Le but de cette partie est de comprendre quelles informations il est possible d'extraire d'images SEM et avec quel degré de confiance.

4.2.1 Méthode de mesure des CD au SEM (ou CD-SEM).

Les images issues de CD-SEM ou SEM sont généralement en échelles de gris (voir figure 1), c'est à dire qu'un seul canal est utilisé pour porter l'information sur l'intensité du pixel. La valeur du canal intensité est encodée en 8 bits, ce qui signifie qu'il existe 256 niveaux d'intensité de pixel possibles, allant de 0 à 255 représentant et respectivement un pixel noir et un pixel blanc.

En lisant directement les valeurs sur ce canal et en les comparant à une valeur seuil fixée par l'utilisateur (ou le programme du CD-SEM), les structures dont les dimensions doivent être mesurées peuvent être détectées. En effet, l'intensité d'un pixel sur une image SEM est sensible à la topographie de la surface observée : les zones les plus profondes apparaissent plus sombres que les zones les plus saillantes (moins d'électrons issus de ces zones parviennent au détecteur). Dans le cas d'un trou de contact, les pixels représentant le fond de la structure sont les plus sombres (faibles valeurs d'intensité) tandis que les pixels représentant la surface de l'échantillon (qui peut être considérée comme plane, la rugosité de surface étant de l'ordre du nanomètre) ont des valeurs d'intensité bien plus élevées.

Le logiciel IMAGEJ permet de fixer un seuil discriminant et de marquer les pixels d'intensité inférieure au seuil (respectivement supérieure selon les besoins). Des ellipses peuvent ensuite être ajustées pour correspondre aux regroupements de ces pixels représentant nos structures. Une console ou un tableur permettent de calculer la moyenne géométrique des longueurs des petits et grands axes de ces ellipses qui correspond au CD (dimension critique) de la structure. Une distribution gaussienne est alors ajustée à la distribution obtenue à partir de ces CD. Plutôt que de choisir un intervalle de confiance pour traiter des cas extrêmes (défauts, etc...), c'est la largeur à mi-hauteur, peu sensible aux défauts, qui servira de critère pour juger de la dispersion de CD obtenue à l'issue de nos procédés.

4.2.2 Détermination de la robustesse de la méthode

La question de la robustesse de cette méthode, massivement utilisée dans la recherche et l'industrie (la description faite plus haut correspond à ce que font automatiquement les CD-SEM), se pose. En effet, l'intensité d'un pixel n'est pas uniquement sensible à la topographie de la surface mais à tous les aléas d'une observation SEM dont une partie a été énoncée plus haut. Pour étudier la robustesse de cette technique, la méthodologie suivante a été employée, l'échantillon est du PS-b-PMMA ayant subi un traitement plasma :

- Trois zones éloignées par au moins 1µm ont été observées afin d'obtenir des résultats indépendants permettant une comparaison.
- Chacune de ces zones est observée à quatre grossissements différents : x300k (noté pour simplifier 100 nm qui correspond à la longueur représentée par l'étalon), x150k (200 nm), x100k (300 nm), x60k (500 nm) (figure 1).
- Une des zones est observée dans des conditions optimales puis un dérèglement volontaire et fixe du SEM en astigmatisme est effectué pour observer la même zone et ainsi étudier l'influence de conditions d'observation dégradées sur la qualité des mesures.
- Les images sont traitées par la méthode décrite précédemment afin d'obtenir la distribution des CD.
- Une distribution gaussienne est extraite : on relève alors le CD moyen (x_c), la largeur à mi-hauteur (w), les incertitudes associées ainsi que le χ^2 pour avoir une indication sur la qualité de l'ajustement de la gaussienne à la distribution mesurée.

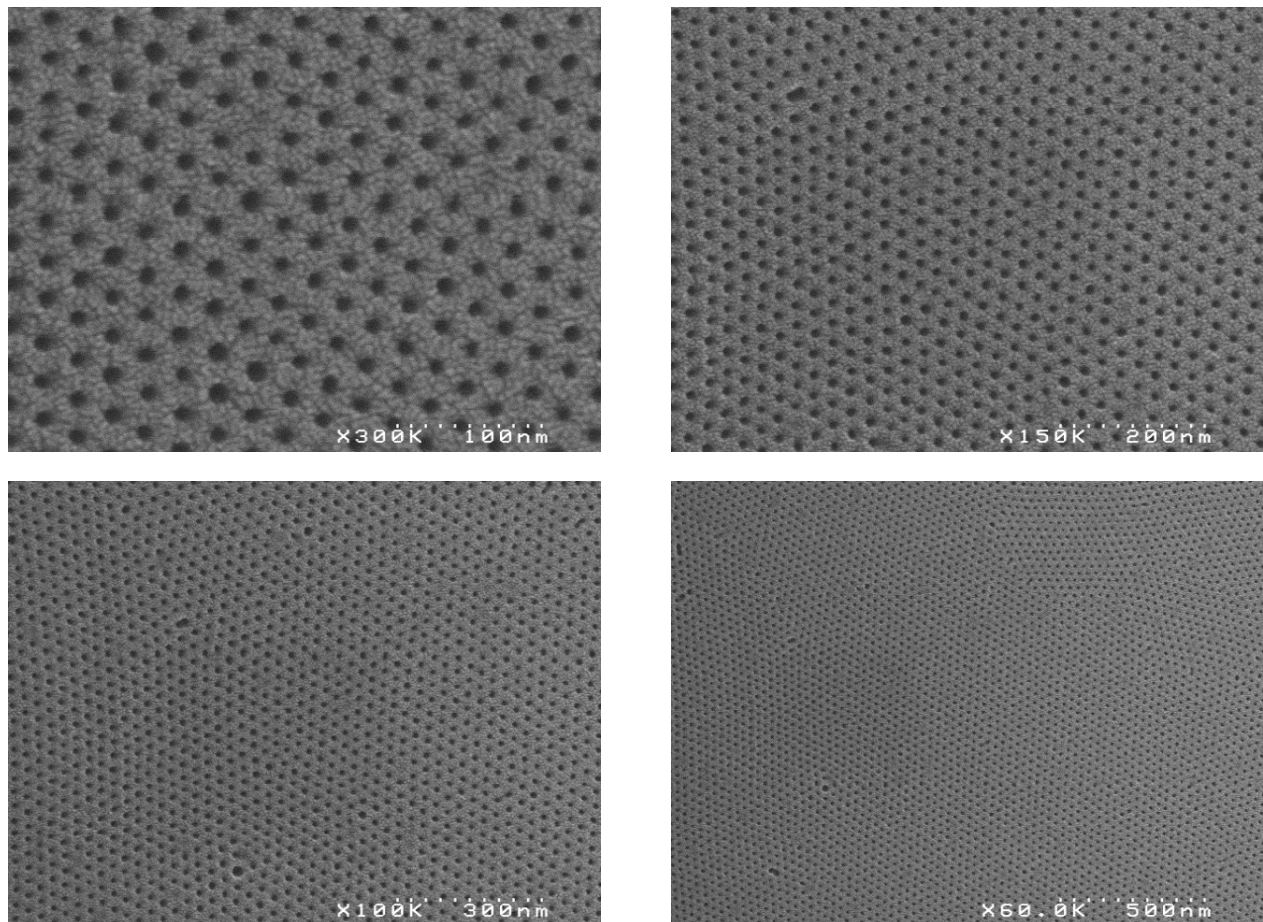


FIGURE 4.1 – Observations SEM de la zone n°1 à un grandissement de (a) x300K, (b) x150K, (c) x100K, (d) x60K

Plusieurs critères nous intéressent : l'impact du seuil choisi sur la largeur de distribution (figure 2) et le CD moyen (figure 3), l'influence de l'astigmatisme (figures 4, 5 et 6) et enfin l'influence de l'échelle de grandissement de l'image SEM.

4.2.2.1 Impact du seuil d'intensité et du grandissement sur la largeur à mi-hauteur et la valeur moyenne des distributions gaussiennes ajustées.

Nota Bene : Les valeurs en abscisse des graphes qui vont suivre représentent le seuil (threshold) en intensité des pixels (de 0 à 255) défini pour chacun des points de mesure. Il s'agit d'unités arbitraires, un seuil de 70 signifie par exemple que tous les pixels ayant une intensité inférieure à 70 sont considérés comme « faisant partie du trou », les pixels avec des intensités supérieures à ce seuil ne sont pas considérés comme représentant la structure à observer (le trou).

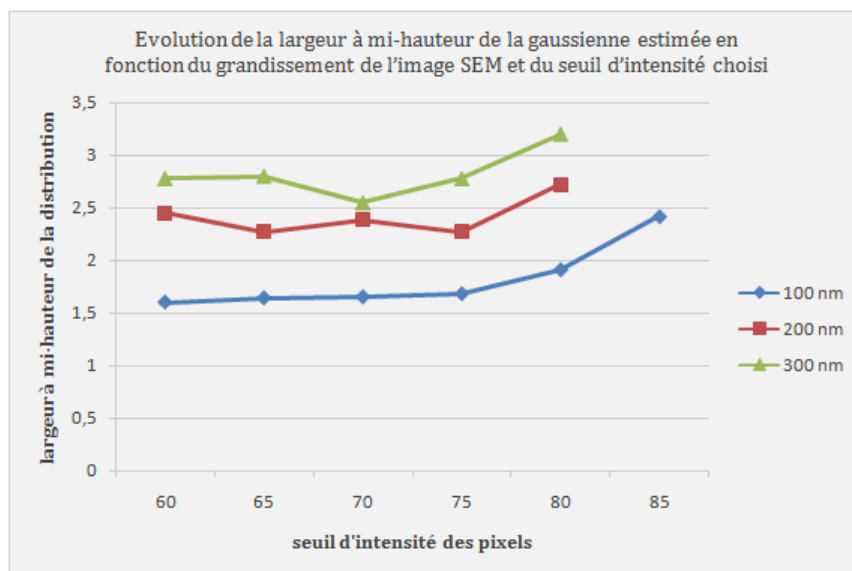


FIGURE 4.2 – Impact du seuil et du grandissement sur la largeur à mi-hauteur obtenue pour une même zone observée.

La largeur à mi-hauteur w de notre distribution de CD est sensible au seuil en dehors d'une plage de valeurs du seuil où elle reste relativement peu sensible. Par contre elle est fortement dépendante du grandissement. Ceci est dû au changement de taille d'un pixel entre chaque grossissement : à x300K, un pixel mesure 0.65 nm environ, 1.29 nm à x150K et 1.94 nm à x100K. L'intensité d'un pixel est déterminée par la valeur en son point central : cette valeur sera d'autant plus éloignée de la réalité que la surface du pixel est grande.

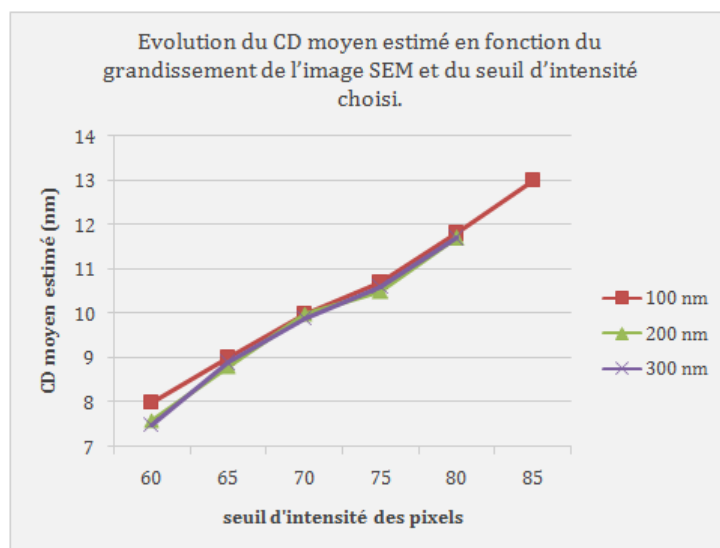


FIGURE 4.3 – Impact du seuil et du grandissement sur le CD moyen mesuré pour une même zone .

Le CD moyen quant à lui est faiblement dépendant du grandissement mais dépend fortement du seuil choisi et varie quasiment linéairement avec ce dernier.

4.2.2.2 Impact de l'astigmatisme sur la largeur à mi-hauteur et la valeur moyenne des distributions gaussiennes ajustées.

En se concentrant sur une seule zone, et en observant avec un astigmatisme le plus faible possible (« sans » astigmatisme) et ensuite avec un astigmatisme relativement important (figure 4), les largeurs à mi-hauteurs des distributions de CD ainsi que les CD moyens sont relevés à trois grandissements différents (figure 5 et 6).

Nota Bene : Le faisceau d'électrons risquant d'endommager le film dû à l'exposition prolongée (il faut faire un réglage, un scan puis un autre réglage puis un autre scan), les échantillons ont reçu un dépôt de Platine d'environ 3 nm d'épaisseur. Ceci permet de limiter fortement la détérioration du film. Cette détérioration apparaît généralement comme une décoloration de la surface (un carré de couleur différente du reste de la surface). Pour vérifier que la surface n'a effectivement pas été trop endommagée, la zone observée « sans astigmatisme » et celle « avec astigmatisme » sont décalées d'une cinquantaine de nanomètres l'une de l'autre (figure 4 à droite est décalée vers la droite par rapport à la figure 4 à gauche) de façon à faire apparaître une éventuelle décoloration.

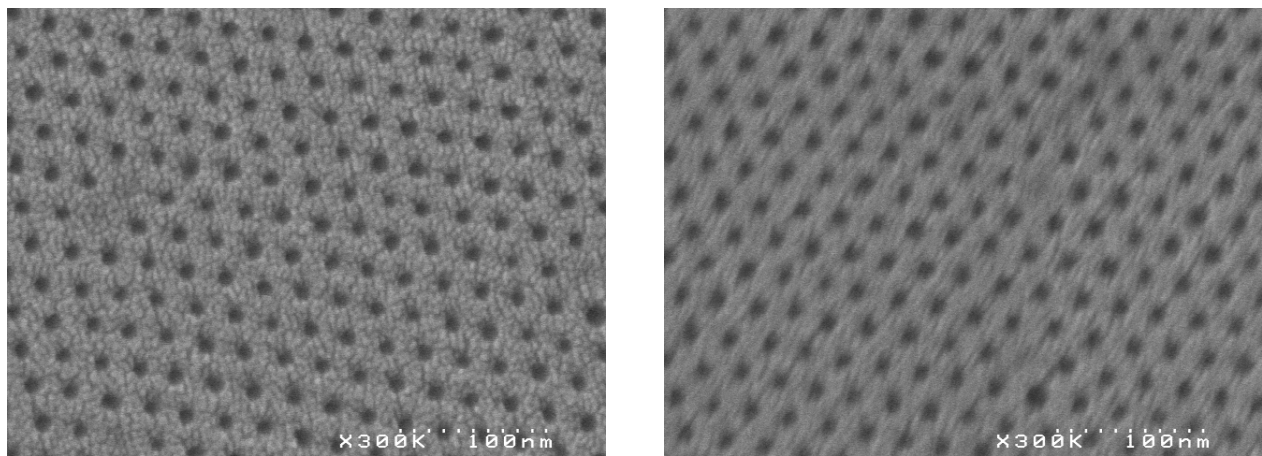


FIGURE 4.4 – Observations SEM de la zone 2 (à gauche) « sans » astigmatisme (à droite) avec astigmatisme.

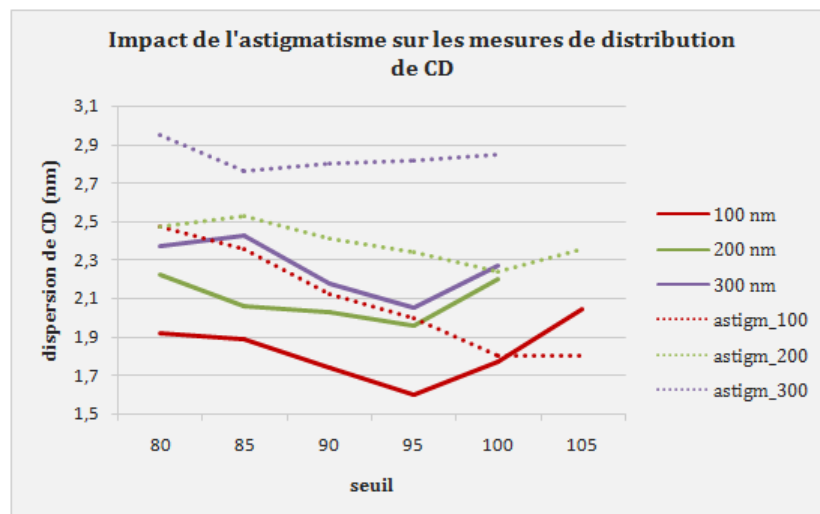


FIGURE 4.5 – Impact du seuil et du grandissement sur la largeur à mi-hauteur obtenue pour une même zone observée avec et sans astigmatisme.

La largeur à mi-hauteur de la distribution de CD des trous est sensible à l'astigmatisme. Il faut donc

particulièrement veiller à minimiser l'astigmatisme autant que possible (sans grande surprise).

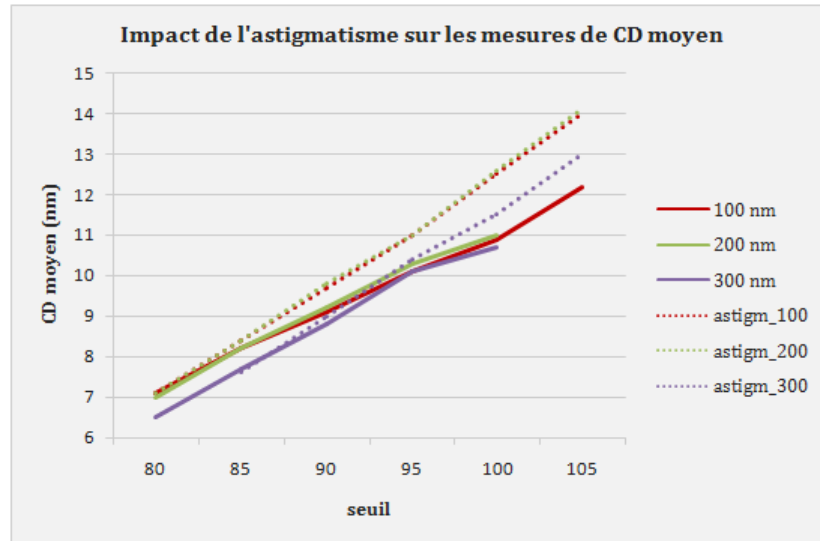


FIGURE 4.6 – Impact du seuil et du grandissement sur le CD moyen mesuré pour une même zone observée avec et sans astigmatisme.

Selon le seuil, l'astigmatisme peut n'avoir aucun impact sur le CD moyen ou bien augmenter sa valeur d'environ 10%. Ceci peut être vu comme une conséquence de la loi des grands nombres : à faible grandissement, un très grand nombre de structures est observé, ce qui permet à la valeur moyenne du CD mesuré de converger vers la valeur réelle et de limiter ainsi l'impact de l'astigmatisme. A l'inverse, à fort grandissement, les effectifs sont faibles et donc l'écart à la valeur réel est plus important.

4.2.2.3 Impact du seuil d'intensité et du grandissement sur l'ajustement des distributions gaussiennes aux distributions mesurées.

Il est nécessaire de juger de la qualité des ajustements de la distribution gaussienne à la courbe expérimentale et des incertitudes inhérentes à cet ajustement en termes de valeurs de largeur à mi-hauteur (figure 7), de CD moyen (figure 8) et de χ^2 (figure 9).

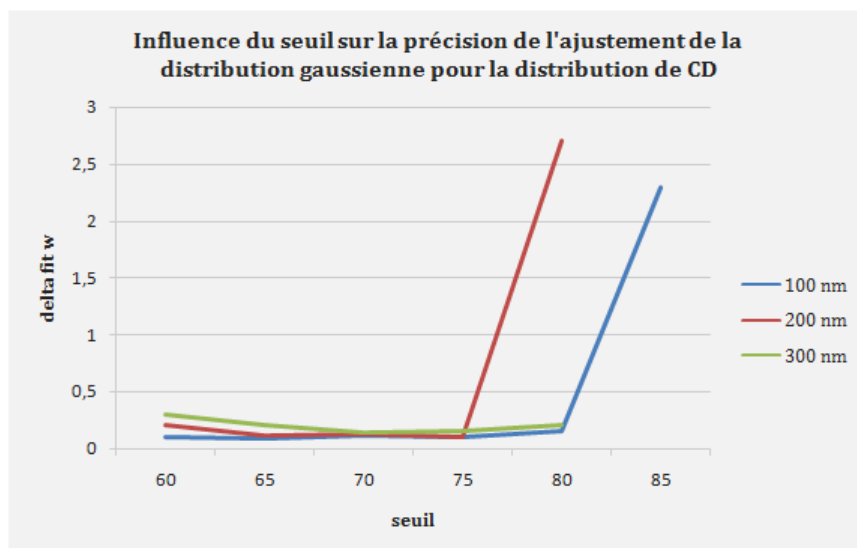


FIGURE 4.7 – Impact du seuil et du grandissement sur l’incertitude en nanomètres sur la largeur à mi-hauteur due à l’ajustement de la distribution gaussienne à la distribution mesurée.

L’incertitude sur la largeur à mi-hauteur de la gaussienne reste constante jusqu’à un certain seuil et est largement indépendante du grandissement ; le résultat pour un grandissement « 200 nm » semble être une anomalie mais persiste malgré différents essais.

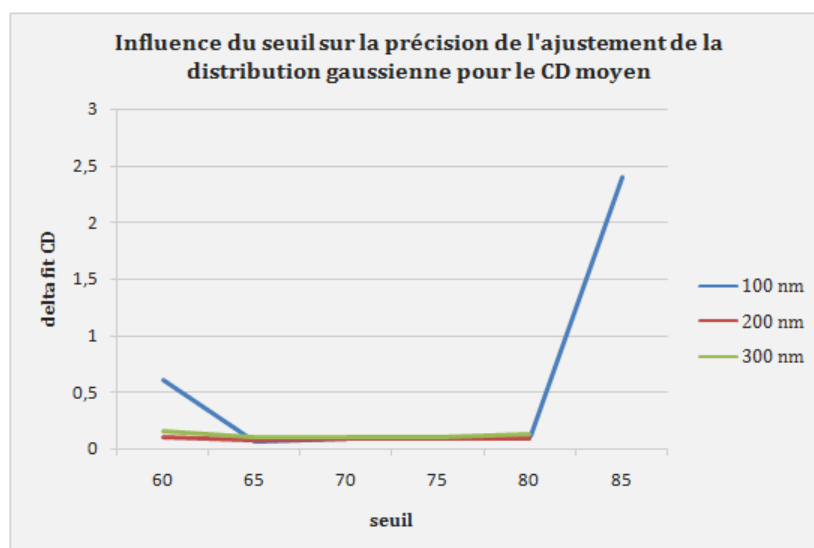


FIGURE 4.8 – Impact du seuil et du grandissement sur l’incertitude en nanomètres sur la valeur moyenne des CD due à l’ajustement de la distribution gaussienne à la distribution mesurée.

Il en va de même pour l’incertitude sur la valeur moyenne du CD mais l’anomalie précédemment rencontrée n’apparaît pas ici.

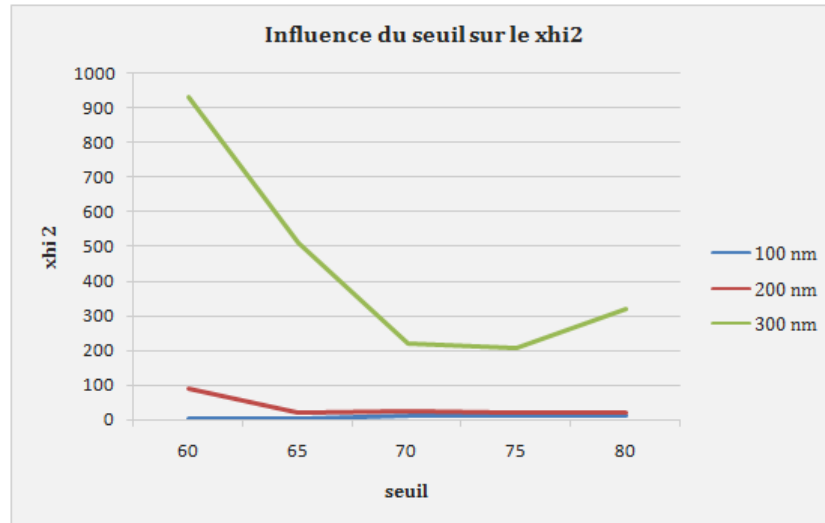


FIGURE 4.9 – Impact du seuil et du grandissement sur le χ^2 de l’ajustement de la distribution gaussienne à la distribution mesurée.

Finalement, le χ^2 augmente rapidement avec des grandissements plus faibles : la qualité des ajustements devient insuffisante pour des échelles supérieures à 200 nm.

CONCLUSION La qualité des ajustements nous limite à des grandissements de x200k ou plus. mais à ces forts grandissements, les mesures sont sensibles à l’astigmatisme et il est nécessaire de minimiser ce dernier autant que possible. Le CD moyen dépend fortement du seuil choisi : il ne s’agit pas d’une mesure fiable. La largeur de distribution w est elle principalement dépendante du grandissement, une mesure à fort grandissement et faible astigmatisme suffit à assurer une certaine robustesse dans les mesures.

4.3 Stratégie d’amélioration

4.3.1 Visualisation des défauts d’une image SEM

Avant de mettre au point une stratégie d’amélioration, il est nécessaire de comprendre ce qui cause ce manque de robustesse de la méthode par seuil. Pour cela, un agrandissement suffisant d’un des trous de contact donne beaucoup d’indications sur les défauts de l’image SEM (figure 10).

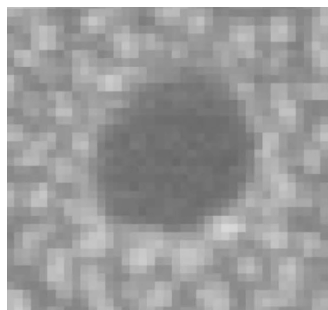


FIGURE 4.10 – Agrandissement de l’image SEM faisant apparaître les pixels.

La résolution limitée des images provoque un phénomène très connu en imagerie et en traitement du signal en général : l’aliasing ou crénelage (une image divisée en pixels est comme une mosaïque : toute forme non horizontale ou verticale fait apparaître un effet d’escalier comme celui que l’on peut voir pour représenter les flancs du trou de la figure 10). Un autre problème évident est le bruit inhérent aux observations SEM

(l'intensité de certains pixels A des valeurs aléatoires). Ces deux phénomènes conjugués rendent difficile la détection des bords de motifs. Les images enregistrées par le SEM ont une résolution de 640×480 et à un grandissement de $\times 300k$, le côté de chaque pixel représente environ 0.65 nanomètre (soit environ la longueur de balayage du faisceau électronique du SEM Hitachi S5000). L'incertitude déterminée « à l'oeil » sur la figure 10 est d'au moins 3 pixels, soit 2 nm environ.

4.3.2 Reconstruction d'image SEM : post-traitement

Des efforts importants ont été faits afin de développer et implémenter des algorithmes d'anti-aliasing (réduisant ainsi fortement les effets de crénelage et filtrant simultanément le bruit des images SEM), et de reconstruction d'image (améliorant la netteté de l'image ou sa résolution). Ces algorithmes sont encore le sujet de nombreuses recherches et thèses entières et sortent largement du cadre de la gravure plasma, ils seront donc décrits en annexe. Pour des raisons de clarté et de concision, certains raccourcis seront empruntés et des exemples illustrant le principe seront préférés à une démonstration formelle aussi exhaustive que longue et nécessitant la connaissance de concepts sortant du sujet de cette thèse. Autant que possible, des sources d'informations s'illustrant par leur aspect pédagogique seront fournies afin que le lecteur intéressé puisse s'informer facilement.

Les résultats de notre implémentation sont présentés sur la figure 11.



FIGURE 4.11 – Agrandissement de l'image SEM au niveau d'un même trou de contact (à gauche) sans traitement, (à droite) après traitement par un algorithme de reconstruction d'image.

4.3.3 Résultats et impact sur la méthode par seuil de détermination des dimensions au SEM.

Les images retraitées par nos algorithmes de reconstruction d'image sont ensuite traitées par la méthode à seuil présentée en début de ce chapitre (cf. figure 11).

La largeur à mi-hauteur des distributions gaussiennes ajustées aux distributions mesurées était déjà peu sensible au seuil choisi, aussi c'est principalement sur le CD moyen que l'intérêt des méthodes de reconstruction d'images apparaît comme le montre la figure 12.

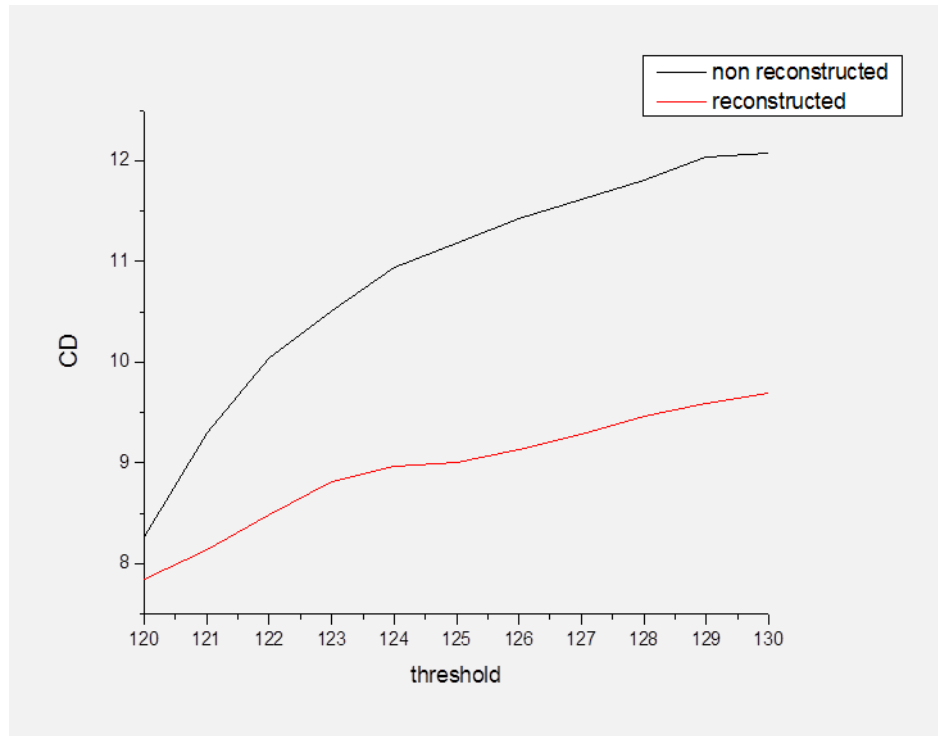


FIGURE 4.12 – Impact du seuil et du grandissement sur le CD moyen mesuré avant et après reconstruction de l'image SEM .

On voit que le CD est beaucoup moins sensible au seuil choisi après reconstruction. Le gain en robustesse apporté par les techniques de reconstruction d'image est très appréciable, les dimensions qui seront donnés dans ce manuscrit seront toutes estimées à partir d'images reconstruites.

CONCLUSION

La méthode habituelle par seuil de détermination des dimensions (CD moyen et dispersion de CD) est peu robuste du fait de la qualité médiocre des images SEM aux échelles concernées (quelques nanomètres). Un post-traitement pour réduire les effets d'aliasing et reconstruire l'image en filtrant le bruit permet de sensiblement améliorer la robustesse de celle-ci.

Bibliographie

- [Tiron 2011] Raluca Tiron, Xavier Chevalier, Christophe Couderc, Jonathan Pradelles, Jessy Bustos, et al.. Optimization of block copolymer self-assembly through graphoeptaxy : A defectivity study. Journal of Vacuum Science and Technology B, 2011, 29 (6)
- [Voronoi diagrams + JFA] [http ://blog.demofox.org/2016/02/29/fast-voronoi-diagrams-and-distance-dield-textures-on-the-gpu-with-the-jump-flooding-algorithm/](http://blog.demofox.org/2016/02/29/fast-voronoi-diagrams-and-distance-field-textures-on-the-gpu-with-the-jump-flooding-algorithm/)

Chapitre 5

Avancement de la recherche sur les copolymères à blocs

Un copolymère diblocs A-*b*-B est une molécule composée de deux monomères (notées A et B ici) non miscibles mais reliées entre elles par une liaison covalente. Le comportement de copolymères diblocs A-*b*-B est dicté par le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ , la longueur de chaîne (le degré de polymérisation N), et la composition (fraction volumique du monomère minoritaire f). Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χ caractérise la miscibilité des deux phases du copolymère : le plus fort le χ , la plus faible la miscibilité. On distingue ainsi deux classes de copolymères à bloc :

- Les « low- χ » comme le PS-*b*-PMMA ($\chi=0.04-0.06$) qui sont relativement miscibles.
- Les « high- χ » comme le PS-*b*-PDMS ($\chi=0.26$) qui sont très peu miscibles.

Un recuit thermique permet de donner de la mobilité aux chaînes de copolymères ; en maintenant ce mélange en-dessous de la température de transition ordre-désordre (TODT), une séparation des micro-phases se produit afin de minimiser l'interaction aux interfaces entre les domaines A et B. L'auto-organisation en différentes morphologies est due aux contraintes de connectivité (les deux phases sont reliées entre elles par liaison covalente) et l'incompressibilité globale du milieu. Les principaux paramètres régissant le comportement des phases sont donc la fraction volumique f du monomère minoritaire et le produit combiné χN . La figure 1 montre les différents équilibres possibles en fonction de ces paramètres.

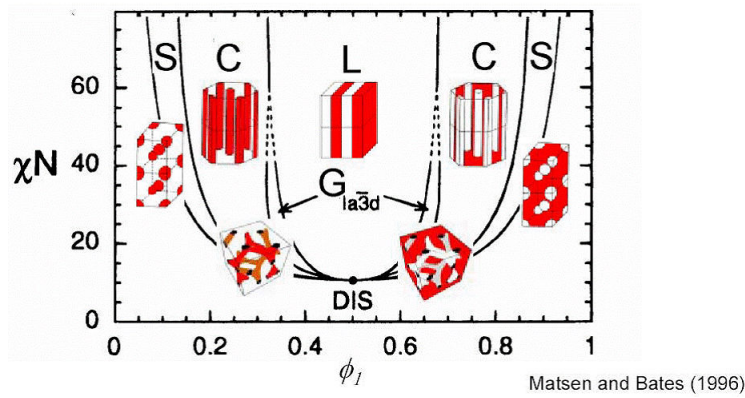


FIGURE 5.1 – Morphologies accessibles pour le PS-*b*-PMMA en fonction des proportions de chaque phase et de la longueur des chaînes

Les géométries possibles sont des sphères, des cylindres horizontaux, verticaux ou bien des lamelles. Dans le cas particulier du PS-*b*-PMMA (système chimique le plus étudié à ce jour), les cylindres verticaux (pour l'élaboration de trous de contact) et en lamelles (pour l'élaboration des ailerons des FinFET) représentent les géométries les plus étudiées.

5.1 L'approche auto-alignée par copolymères à blocs pour la Microélectronique

5.1.1 Deux approches pour exploiter les copolymères à blocs

Avant de s'intéresser de près aux différentes méthodes exploitant les copolymères à blocs, prenons comme point de référence le procédé habituel de lithographie à 193nm par immersion. Celui-ci permet d'atteindre au mieux une résolution de 40nm (pour des lignes, environ 80 nm pour des contacts) en une simple exposition et requiert l'utilisation d'un masque de lithographie.

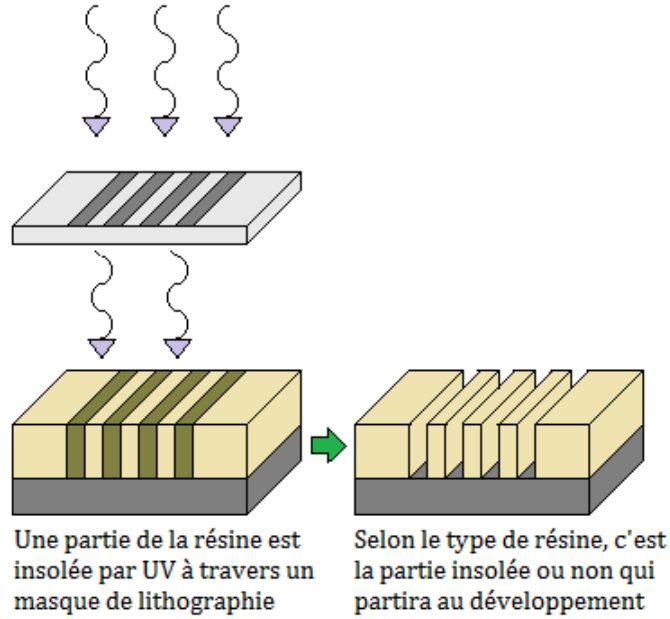


FIGURE 5.2 – Principe d'un procédé à base de lithographie 193nm

Contrairement à la lithographie conventionnelle, les copolymères à blocs permettent d'atteindre des dimensions caractéristiques inférieures à la dizaine de nanomètres sans recourir à de multiples expositions avec différents masques de lithographie (multiple patterning) et est donc moins onéreuse.

De nombreuses configurations et chimies de copolymères à blocs sont possibles en vue d'une éventuelle intégration dans un procédé basé sur l'approche auto-alignée ou DSA (Directed Self Assembly). Les études sur le PS-*b*-PMMA sont les plus matures, le système étant étudié depuis plus de quinze ans [Guarini 1998] mais les exigences en terme de résolution ayant largement évolué depuis, davantage d'attention a été portée ces dernières années à des copolymères high- χ tels que le PS-*b*-PDMS [Zhao 2005][Nunns 2013][Girardot 2014]. Les copolymères ne sont pas directement organisés sur le substrat. Chaque phase du copolymère possédant une affinité différente avec ce dernier, la phase avec la plus grande affinité s'étale sur toute la surface du substrat, résultant en une succession verticale de domaines mal définis. L'interaction avec le substrat est neutralisée via le dépôt d'une couche de quelques nanomètres d'épaisseur d'un matériau neutre chimiquement avec les deux phases du copolymères. Dans le cas du PS-*b*-PMMA, cette couche est généralement composée de copolymères aléatoires (PS-*r*-PMMA). En l'absence de guides, les copolymères à blocs s'auto-organisent sur toute la surface sans direction privilégiée. Dans le cas de copolymères à blocs en géométrie lamellaire, on obtient ces motifs ressemblant à des empreintes de doigts :

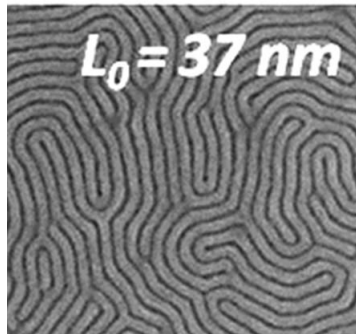


FIGURE 5.3 – Vue de dessus de copolymères à blocs lamellaires non guidés [Chevalier 2013]

Deux approches pour guider l'auto-organisation des copolymères à blocs et former ainsi des motifs ex-

exploitables existent :

- la graphoépitaxie, qui consiste à organiser le copolymère après l'avoir déposé à l'intérieur d'une structure guide (la plupart du temps en résine photosensible). Les forces de confinement à l'intérieur de ce guide assistent l'auto-organisation.

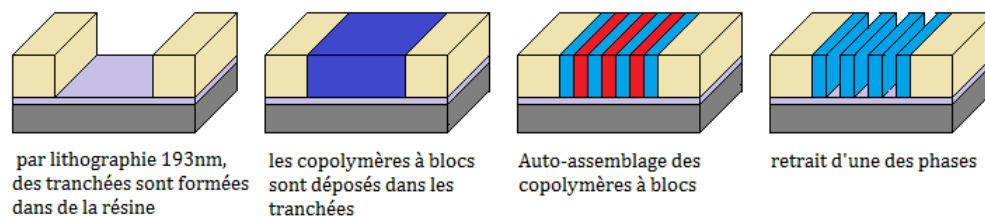


FIGURE 5.4 – Principe d'un procédé DSA à base de graphoépitaxie

- la chemo-épitaxie où le guide est formé par des changements de chimie de surface [Park 2007]. Cette approche se décompose en les étapes suivantes :
 - L'empilement de matériaux est constitué de bas en haut d'un substrat, un masque dur ou couche anti-réflexive, de la résine sensible aux UV 193nm.
 - La résine est insolée suivant les motifs désirés, développée puis traitée pour la durcir. Un dépôt le plus conforme possible de couche de neutralisation pour le PS-*b*-PMMA est réalisé sur l'ensemble.
 - La résine durcie restante est retirée par gravure humide généralement afin d'exposer des zones où la couche de neutralisation est absente.
 - Les copolymères à blocs sont déposés et auto-organisés. Le PMMA dont l'affinité avec le substrat est la plus grande va se déposer au niveau des surfaces non recouvertes de couche de neutralisation. Comme des chaînes de PS sont rattachées à ce PMMA par des liaisons covalentes, ces premières sont contraintes à s'organiser aussitôt une surface recouverte de couche de neutralisation atteinte. Si la surface recouverte de couche de neutralisation est entourée de zones dénudées, ces contraintes vont permettre l'auto-organisation le long des interfaces ; les copolymères à blocs lamellaires sont ainsi guidés par le changement de chimie de surface. Si l'on atteint une zone recouverte de couche de neutralisation avec des interfaces trop lointaines, on retrouve le comportement des copolymères à blocs non guidés (auto-organisation sous forme d'empreinte de doigt).

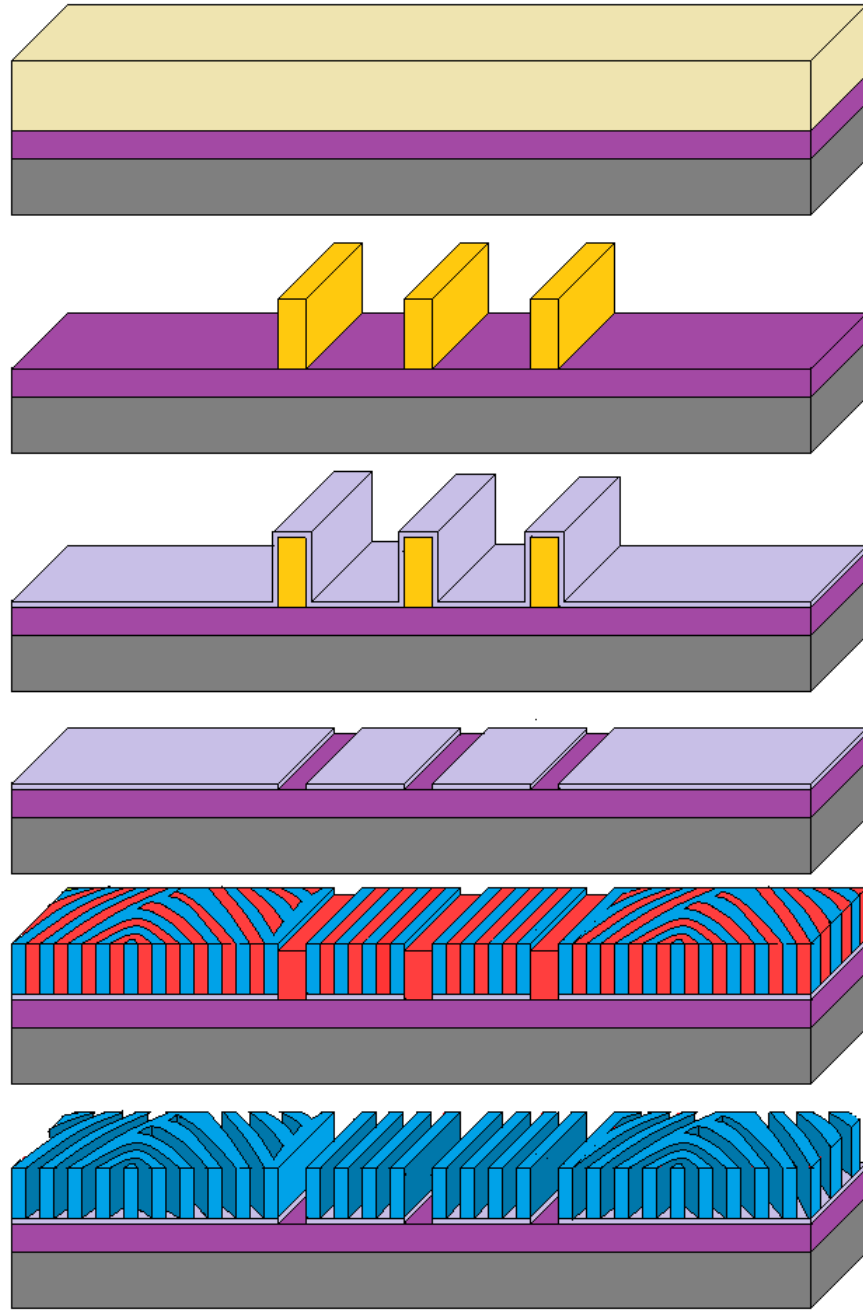


FIGURE 5.5 – Principe d'un procédé DSA à base de chimi-épitaxie

5.1.2 Intérêt de l'industrie microélectronique pour le DSA

5.1.2.1 Avantages du DSA et premiers essais

Le DSA présente plusieurs avantages majeurs :

- Le DSA double ou quadruple la résolution des techniques de lithographie existantes.
- C'est une extension des techniques standards de lithographie : 193nm à immersion.
- Technologie peu onéreuse en comparaison des techniques de multiple patterning et/ou Extrême UV actuellement utilisées dans l'industrie.

En lithographie optique, il existe deux façons d'augmenter la résolution : utiliser des longueurs d'ondes plus courtes (passage des UV profonds 193nm à l'extrême UV 13nm), ou augmenter l'ouverture numérique. Bien que de progrès aient été faits récemment [Semiengineering 1], l'extrême UV doit encore répondre à de nombreuses difficultés techniques. Les alternatives telles que la lithographie par faisceau d'électrons (« e-beam ») et la nano-impression sont à des étapes de développement diverses. Pendant l'interim, l'industrie se base sur le multiple patterning (expositions multiples pour créer un seul motif) mais les coûts augmentent avec le nombre d'exposition requises (entre deux et quatre actuellement pour les nœuds les plus avancés). Le DSA permet d'obtenir les effets de multiples expositions sans la pénalité économique [R. Dammel 2011]. Le DSA a déjà été appliqué avec succès pour la production de mémoires SRAM [Yi 2012]. Une intégration plus large du DSA est espérée pour les nœuds 7nm et inférieurs où la réduction des coûts deviendra critique [Semiengineering 2].

5.1.2.2 La défektivité

La principale faiblesse du DSA est sa densité encore très élevée de défauts (motifs manquants ou déformés, dédoublés). L'état de l'art fait état d'une défektivité de l'ordre de 24 défauts/cm² [SPIE IMEC 2015][Semiengineering 3], ce qui est environ quatre ordres de grandeurs plus élevé que les résultats obtenus avec d'autres méthodes. La défektivité des copolymères est plus importante en surface pleine qu'au sein de structures existantes comme pour la graphoépitaxie [Semiengineering 4]. Les principales applications envisagées en microélectronique sont la réduction des dimensions des trous de contacts (via des copolymères en phase cylindrique) et la densification des réseaux de lignes (via des copolymères lamellaires). Un certain nombre d'articles portant sur la défektivité étudient l'influence de la forme des motifs guides sur la réduction de cette défektivité [Deng 2015][Mentor WP 2015].

5.1.2.3 Le temps nécessaire à l'auto-organisation

La dispersion de la taille des domaines est une combinaison entre le temps et la température de recuit et la dégradation des copolymères à blocs. L'impact du temps de recuit à température fixée est représenté sur la figure 6 [Guarini 2002].

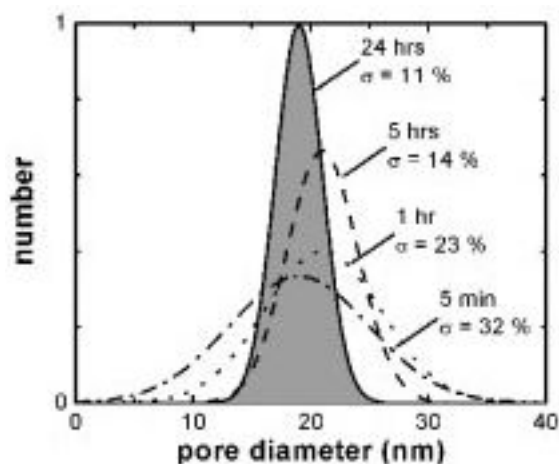


FIGURE 5.6 – Evolution de la dispersion de la taille des domaines en fonction du temps de recuit, les valeurs ne sont représentatives que d'un cas particulier [Guarini 2002]

Les indications de l'ITRS en ce qui concerne le contrôle des dimensions nécessaire pour chaque nœud technologique sont de l'ordre du nm pour le nœud technologique 10nm. Si le recuit réalisé lors de l'auto-organisation du PS-*b*-PMMA devait à lui seul contrôler les dimensions, sa durée minimale serait d'une journée ou plus. D'un point de vue productivité, il est difficile d'accepter des temps de recuit aussi longs pour obtenir un dispositif avec des dimensions raisonnablement peu dispersées. Bien que des optimisations sur la température de recuit, l'épaisseur du film ainsi que les masses molaires des copolymères à blocs aient été

prises en place afin de réduire à quelques minutes les temps de recuit [Chevalier 2013], ce dernier reste un facteur très limitant responsable d'une dispersion de CD des structures élevée *ab initio*. Il est important de noter que la dispersion de CD dépend également fortement de la période des copolymères à blocs (L_0), une période plus faible peut (avec le procédé d'auto-organisation adéquate) donner lieu à des dispersions de CD plus faibles [Chevalier 2013].

5.2 Etat de l'art de la gravure du PS-*b*-PMMA

Le retrait d'une des deux phases du copolymère permet de s'en servir comme masque de gravure : les motifs transférables sont alors ceux dessinés par la phase retirée (des cylindres verticaux, lamelles, etc...). Dans le cas particulier du PS-*b*-PMMA (polystyrène –bloc- polyméthylmétacrylate), cela peut être réalisé soit 1) par exposition UV suivie d'un bain d'acide acétique (solvant du PMMA), soit 2) par un bain d'acide acétique seul (on parle alors de reconstruction de surface ou de solubilisation du PMMA par acide acétique) ou encore 3) par exposition à un plasma gravant le PMMA sélectivement par rapport au PS.

5.2.1 Retrait du PMMA par exposition UV et acide acétique

La méthode la plus utilisée pour reconstruire la surface d'un film de PS-*b*-PMMA est une exposition UV suivie d'un bain d'acide acétique.

5.2.1.1 Action de l'acide acétique

L'acide acétique est un solvant du PMMA mais pas du PS, il présente donc l'avantage de ne pas modifier chimiquement les matériaux. Les chaînes de PMMA migrent alors vers la surface le long de l'interface avec le PS [Xu 2003].

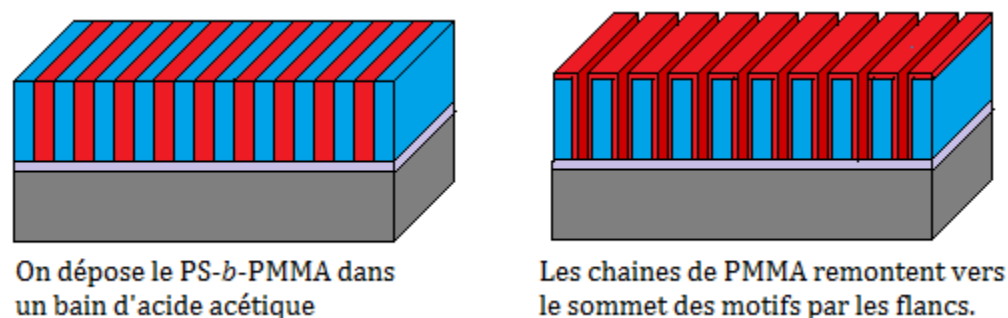


FIGURE 5.7 – Principe de la reconstruction de surface par acide acétique

L'acide acétique n'ayant pas d'action chimique, ceci implique a contrario que les liaisons covalentes entre les blocs de PMMA et les blocs de PS ne sont pas rompues, empêchant de ce fait le retrait complet du PMMA. La reconstruction de surface par acide acétique (sans exposition UV) mène à des structures de tailles légèrement plus faibles que celles ayant reçu une exposition UV, avec une dispersion des dimensions du même ordre de grandeur [Xu 2003]. Ceci pose la question du rôle des UV. Il semblerait cependant que la défektivité soit moindre lorsqu'un traitement UV est utilisé : nous reviendrons sur ce point ultérieurement.

5.2.1.2 Action des UV

Depuis les premières études sur l'auto-organisation du PS-*b*-PMMA, l'utilisation d'UV dans un procédé de reconstruction de surface a toujours été assez arbitraire, des résultats a priori similaires étant obtenus sans [Guarini 2002][Xu 2003]. A dose élevée (typiquement $\sim 5\text{J}/\text{cm}^2$) avec une longueur d'onde de 248 ou 254nm (varie selon les auteurs), les UV brisent les liaisons covalentes entre les blocs de PS et de PMMA et dégradent le PMMA, permettant le retrait de ce dernier et réduisant de ce fait la quantité de résidus en surface [Tiron 2013]. En outre, la solubilité du PMMA est augmentée par la dégradation de ses chaînes tandis que celle du PS est réduite par une possible réticulation [Bucknall 2005].

5.2.1.3 Limites de l'approche par UV et acide acétique

Voici un résumé des caractéristiques d'une reconstruction de surface par acide acétique avec ou sans exposition UV :

- Avec ou sans UV, une reconstruction de surface par solvant laisse certains motifs voilés par des résidus. Une exposition aux UV préalable permet de réduire ces effets.
- L'ajout d'UV ne modifie sensiblement ni les dimensions ni la dispersion des dimensions des motifs pour le cas particulier de copolymères à bloc en surface libre.
- L'acide acétique est un solvant du PMMA, pas du PS : le PS n'est donc pas gravé mais sa résistance à la gravure peut être légèrement modifiée.

Dans le cas de structures avec des dimensions de l'ordre de 15nm, une dispersion de 3nm représente une incertitude de 20% sur les dimensions souhaitées, ce qui est très élevé même si on considère que des copolymères en surface libre ne sont pas un dispositif envisagé pour une intégration en Microélectronique. Une reconstruction de surface par UV + acide acétique nécessite donc des étapes supplémentaires destinées au contrôle des dimensions des structures.

5.2.2 Retrait du PMMA par plasma

Réduire le retrait du PMMA de deux étapes (exposition UV et bain d'acide acétique) à une seule étape de gravure sèche par plasma est une simplification appréciable du procédé en plus de ne pas engendrer de résidus de PMMA. Le principal inconvénient d'un retrait de PMMA par gravure plasma est la modification chimique du PS comme du PMMA et la dégradation du masque de PS pour les prochaines étapes de transfert, ainsi que le problème du contrôle dimensionnel.

Les premiers essais de retrait du PMMA par plasma exploitent des plasmas d' Ar/O_2 avec parfois des étapes d'Ar pur [Yamashita 2012][IMEC Patent 2012]. Ceci est directement inspiré des techniques de gravure de la couche de neutralisation suite à une reconstruction de surface en acide acétique et des techniques de gravure de matériaux carbonés en général. L'inconvénient des chimies oxydantes avec des masques carbonés (comme le PS) est la sélectivité en général très faible. Dans le cas de la gravure du PS-b-PMMA en Ar/O_2 , la sélectivité ne dépasse jamais les 2 (2 nm de PMMA gravés pour 1 nm de PS consommé), ce qui est trop faible pour un retrait complet du PMMA tout en conservant un masque de PS exploitable. La gravure par plasma d'Ar pur offre une sélectivité assez élevée entre le PS et le PMMA (environ 8) mais les profils de gravure laissent en général à désirer ; pour cela, l'IMEC tente d'alterner étapes d'Ar pur pour augmenter la sélectivité et d' Ar/O_2 pour la qualité des motifs.

Il a été montré que l'ajout de gaz polymérisant tels que CHF_3 permettent d'augmenter la sélectivité des plasmas d' Ar/O_2 pour la gravure du PMMA [Farrell 2010]. Le CHF_3 sert à former une couche de polymères sur les parois du PS afin de limiter la gravure latérale de ce dernier ainsi qu'une couche au sommet qui sera gravée en priorité par l'oxygène, protégeant ainsi le polystyrène sous-jacent.

D'autres procédés de gravure à base de CO avec des sélectivités très élevées (supérieures à 10) ont été développés par Toshiba [Yamamoto 2014]. L'idée de ce type de plasma est de former des composés volatiles du type CO_x à partir de l'oxygène contenu exclusivement dans le PMMA. La difficulté de ce genre de procédé vient de l'oxygène présent dans la chimie initiale CO qui grave lui le polystyrène tandis que les composés carbonés tendent à former une couche de dépôt. La sélectivité atteinte dépend donc directement de l'importance du régime de dépôt sur le PS vis-à-vis de sa gravure via les éléments oxygénés du plasma. Les plasmas à sélectivité très élevée ont un défaut pourtant. Par définition, ces plasmas ne gravent pas du tout l'un des matériaux voir forment des dépôts à sa surface. Les résultats en terme de dispersion de CD ne peuvent alors être meilleurs que ceux obtenu par reconstruction de surface avec une exposition UV suivie d'un bain d'acide acétique (qui lui non plus ne grave pas le PS et retire tout le PMMA).

Il est à noter que les auteurs de cette publication observent une large différence de sélectivité entre les études sur les homopolymères (sélectivité >10) et les copolymères à blocs auto-organisés (sélectivité ~ 2), ce qu'ils attribuent aux différences de caractéristiques entre un film d'homopolymères et de copolymères auto-organisés. Les recherches sont toujours très actives dans ce domaine.

5.2.3 Ouverture de la couche de neutralisation

Enfin, le retrait de PMMA est suivi d'une étape de gravure de la couche de neutralisation sous-jacente. Ceci est typiquement réalisé par un plasma d'Argon, d' O_2 ou un mélange de ces deux gaz [Ting 2008][Liu 2007]. L'utilisation d'oxygène dans un plasma destiné à transférer un motif en utilisant un masque carboné (du PS ici) n'est pas sans complications. Les radicaux d'oxygène étant chimiquement très réactif vis-à-vis du carbone, les problèmes suivants apparaissent :

- Agrandissement de la taille des motifs (gravure latérale des flancs).
- Réduction de l'épaisseur du masque de PS problématique pour les étapes suivantes.
- Perte d'uniformité des dimensions des motifs sont tous issues du fait que l'oxygène a une réactivité chimique avec le polystyrène trop importante.

Dans le cas d'une reconstruction de surface par acide acétique seul, un plasma d' Ar/O_2 devra également graver les résidus de PMMA présents sur le haut des motifs, dont la répartition aléatoire engendre alors des retards plus ou moins importants dans la gravure de la couche de neutralisation sous-jacente. Ces problèmes ainsi que la solution proposée seront détaillés dans un chapitre dédié (cf. chapitre acide acétique).

Conclusion

Cet aperçu de l'avancement technologique pour le DSA montre que les deux principaux facteurs limitants pour son intégration dans des procédés de Microélectronique sont la défektivité et le temps de recuit qui à son tour impacte le contrôle des dimensions. Bien que ces deux problèmes soient davantage du domaine de la lithographie et non de la gravure plasma, cette dernière peut aider à la compréhension de la nature des défauts et de la dispersion de CD intrinsèquement élevée. En remplaçant une reconstruction de surface par UV+ acide acétique par une étape de gravure du PMMA par plasma, le procédé global est non seulement simplifié mais la capacité d'un plasma à modifier chimiquement et morphologiquement le masque de PS pourrait être exploitée afin de corriger certains défauts. Le chapitre suivant détaille la mise au point d'un procédé de gravure du PMMA par plasma.

Bibliographie

- [Chevalier 2013] X. Chevalier, “Scaling-down lithographic dimensions with block-copolymer materials : 10nm- sized features with PS-*b*-PMMA”, Proc. of SPIE Vol. 8680, 868006, (2013)
- [Dammel 2011] R. Dammel, “Cost-Effective Sub-20 nm Lithography : Smart Chemicals to the Rescue”, Journal of Photopolymer Science and Technology · January (2011)
- [Deng 2015] H. Deng, “Perfectly Ordered Patterns via Corner-Induced Heterogeneous Nucleation of Self-Assembling Block Copolymers Confined in Hexagonal Potential Wells”, Macromolecules, 48, 4174–4182, (2015)
- [Farrell 2010] R.A. Farrell, “Monitoring PMMA Elimination by Reactive Ion Etching from a Lamellar PS-*b*-PMMA Thin Film by ex Situ TEM Methods”, Macromolecules, 43, 8651–8655, (2010)
- [Girardot 2014] C. Girardot, “Pulsed transfer etching of PS-PDMS block copolymers self-assembled in 193 nm lithography stacks.”, ACS Appl Mater Interfaces. 2014 Sep 24; 6(18) :16276-82 (2014)
- [Guarini 2002] K.W. Guarini, “Optimization of Diblock Copolymer Thin Film Self Assembly”, Adv. Mater. 2002, 14, No. 18, September 16 (2002)
- [Guarini 2002b] K.W. Guarini, “Process integration of self-assembled polymer templates into silicon nanofabrication”, J. Vac. Sci. Technol. B 20, 2788 (2002)
- [Yamashita 2012] F. Yamashita, “Exploration of Suitable Dry Etch Technologies for Directed Self-Assembly”, Proc. of SPIE Vol. 8328, 83280T (2012)
- [IMEC Patent 2012] Brevet Européen IMEC/TEL, EP 2 717 296 A1
- [Liu 2007] C.C. Liu, “Pattern transfer using poly(styrene-block-methyl methacrylate) copolymer films and reactive ion etching”, Journal of Vacuum Science & Technology B 25, 1963 (2007)
- [Mentor WP 2015] Yuansheng Ma, Andres Torres, Germain Fenger, Yuri Granik, James Word, “COST EFFECTIVE TECHNOLOGY SCALING WITH DIRECTED SELF ASSEMBLY”, Mentor Whitepaper, July (2015)
- [Park 1997] M. Park, “Block Copolymer Lithography : Periodic Arrays of ~ 10 11 Holes in 1 Square Centimeter”, Science 276 , 1401 (1997)
- [Nunns 2013] A. Nunns, “Inorganic block copolymer lithography”, Polymer 54, 1269-1284 (2013)
- [Park 2007] S. Park, “Square Arrays of Vertical Cylinders of PS-*b*-PMMA on Chemically Nanopatterned Surfaces”, Macromolecules 2007, 40, 5084-5094, (2007)
- [Pathangi 2015] H. Pathangi, “Defect mitigation and root cause studies in IMEC’s 4 nm half- pitch chemo-epitaxy DSA flow”, Proc. of SPIE Vol. 9423, 94230M (2015)
- [Tiron 2013] R. Tiron, “The potential of block copolymer’s directed self-assembly for contact hole shrink and contact multiplication”, Proc. of SPIE Vol. 8680-30 (2013)

- [Ting 2008] Y. Ting, "Plasma etch removal of poly(methyl methacrylate) in block copolymer lithography", *Journal of Vacuum Science & Technology B* 26, 1684 (2008)
- [Xu 2003] T. Xu, "Block Copolymer Surface Reconstuction : A Reversible Route to Nanoporous Films", *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, No. 9, September (2003)
- [Yamamoto 2014] H. Yamamoto, "Selective etch of poly(methyl methacrylate) in block copolymer based on control of ion energy and design of gas chemistry for directed self assembly lithography", *Japanese Journal of Applied Physics* 53, 03DD03 (2014)
- [Yi 2012] H. Yi, "Flexible Control of Block Copolymer Directed Self- Assembly using Small, Topographical Templates : Potential Lithography Solution for Integrated Circuit Contact Hole Patterning", *Adv. Mater.* 2012, 24, 3107–3114 (2012)
- [Zhao 2005] N. Zhao, "Superhydrophobic Surface from Vapor-Induced Phase Separation of Copolymer Micellar Solution", *Macromolecules* 2005, 38, 8996-8999 (2005)
- [Semiengineering 1] <http://semiengineering.com/is-euv-making-progress/>
- [Semiengineering 2] <http://semiengineering.com/why-dsa-is-cost-effective-for-7nm-and-below/>
- [Semiengineering 3] <http://semiengineering.com/dsa-defects-continue-downward-trend/>
- [Semiengineering 4] <http://semiengineering.com/counting-and-controlling-dsa-defects/>

Chapitre 6

Gravure du PS-*b*-PMMA

6.1 Motivations pour le développement d'un procédé plasma de retrait du PMMA pour le PS-*b*-PMMA

Le chapitre de présentation de l'état de l'art pour le DSA (Directed Self-Assembly) a permis d'introduire les problématiques du PS-*b*-PMMA dont certaines sont traitées dans ce chapitre. Avant de présenter une approche traitant de ces problèmes, nous allons détailler ces derniers afin de comprendre comment les adresser.

6.1.1 Dispersion de CD intrinsèque importante

En utilisant une technique de reconstruction de surface telle qu'une exposition UV suivie d'un bain d'acide acétique, la morphologie du masque de polystyrène n'est pas affectée tandis que les chaînes de PMMA sont poussées vers la surface et en grande partie retirées en cas d'exposition UV préalable. Cette conservation morphologique implique que la dispersion de CD mesurée sur un masque de PS après reconstruction de surface correspond à la dispersion de CD intrinsèque des copolymères à blocs à l'issue d'un procédé d'auto-organisation particulier. Il a été vu dans le chapitre précédent que la dispersion de CD naturelle du PS-*b*-PMMA était fortement dépendante du temps de recuit thermique nécessaire à l'auto-organisation. Si en laboratoire de recherche, des temps de recuit de l'ordre de la journée restent acceptables afin d'obtenir de bons résultats, cela n'est pas possible en milieu de production industriel, tant et si bien que les temps de recuit sont alors de l'ordre de quelques minutes. En se basant sur la figure 1, on voit qu'un temps de recuit de cet ordre de grandeur mène à des dispersions de CD après UV + acide acétique d'environ 32% du CD nominal (soit plus de 4nm pour des cylindres de 14nm de diamètre).

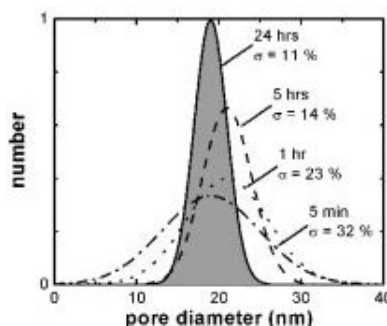


FIGURE 6.1 – Evolution de la dispersion de la taille des domaines en fonction du temps de recuit, les valeurs ne sont représentatives que d'un cas particulier [Guarini 2002]

Toutefois, les mesures de CD (telles que le diamètre des trous) sont traditionnellement effectuées en vue de dessus et fournissent donc une information purement 2D : la dispersion n'est mesurée qu'au sommet des motifs, mais aucune information n'est disponible sur les évolutions des dimensions en 3D (la dimension manquante peut être obtenue par observation de profil en coupe) ce qui constituera donc une des priorités dans la compréhension des origines de ce problème.

6.1.2 Résidus

Si les défauts tels qu'un cylindre voisin manquant ou en excès (induisant généralement d'autres défauts tels que déformation des cylindres, fusion de deux cylindres, etc...) sont particulièrement visibles dans les cas de surface libre, les techniques guidées (grapho- et chemo-épitaxie) ne sont pas épargnées pour autant. Les copolymères à bloc ayant les propriétés d'un cristal, ces derniers présentent des dislocations, mais aussi des résidus, des « ponts » entre différents domaines [Pathangi 2015] une fois organisés en géométrie lamellaire. En ce qui concerne le PS-*b*-PMMA organisé en cylindres verticaux, ils ne sont pas non plus exempt de défauts [Harukawa 2013]. En particulier, lors de la reconstruction de surface à l'aide d'acide acétique en absence d'exposition UV, certains trous dans le bloc de PS restent voilés [Delalande 2014] comme le montre la figure 2.

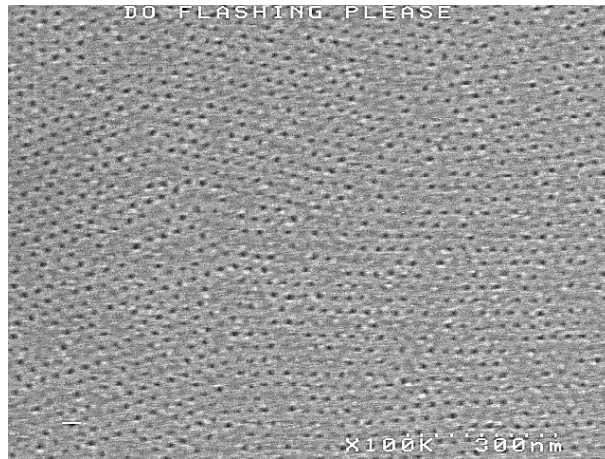


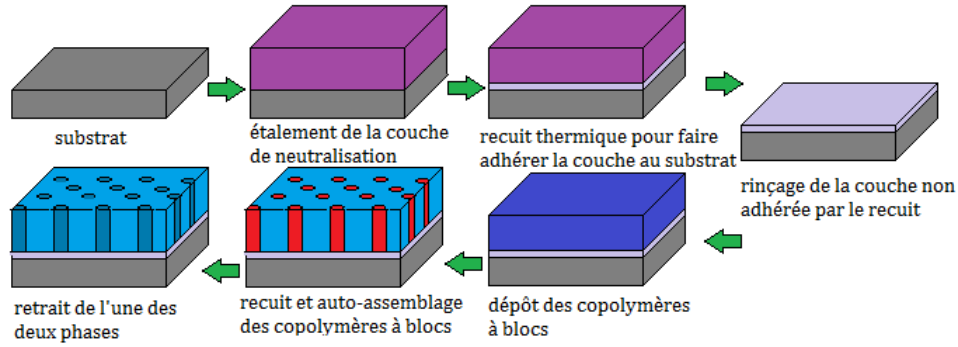
FIGURE 6.2 – Vue de dessus (SEM) du masque de PS après reconstruction de surface par acide acétique

Pourtant, ces résidus ne semblent pas modifier sensiblement la dispersion de CD des motifs [Xu 2003]. La nature exacte de ces résidus pourra être étudiée via un procédé plasma de retrait du PMMA : si un effet de trous voilés similaire est observé avec un retrait par plasma (sans acide acétique), alors ces résidus ne pourront pas être du PMMA (puisque'il sera gravé).

6.1.3 Mise en place d'une stratégie

La gravure du PMMA, en tant que résine UV, est étudiée depuis longtemps notamment pour le retrait des résidus de résine. Le retrait de résines et autres polymères en chimie oxydante modifie les propriétés du matériau sous-jacent, ce qui dans certains cas en interdit l'emploi et appelle l'utilisation de chimies réductrices à base d'hydrogène [Kuo 2010][Nagai 2003][Jamroz 2005]. Les procédés plasma actuels de retrait de PMMA pour les copolymères à blocs se basent sur des chimies oxydantes à base de CO , Ar/O_2 ou $Ar/CHF_3/O_2$ qui imposent un compromis entre sélectivité et fidélité des motifs (la gravure latérale des motif étant rapide). Les publications portant sur des chimies réductrices pour le retrait du bloc de PMMA de copolymères à blocs présentent essentiellement des mélanges entre éléments réducteurs (hydrogène) et oxydants (O_2 , CO) tels que $CO - H_2$ [Seino 2013]. Aucune publication portant sur des chimies purement réductrices n'ayant été trouvées, c'est sur une chimie réductrice à base de H_2 N_2 (couramment utilisée pour le retrait de résines) que nous avons porté nos efforts.

Dans un premier temps, les mécanismes de gravure du PMMA et du PS doivent être déterminés via une étude des matériaux. Il sera alors possible dans un deuxième temps de discuter et d'évaluer les conditions idéales pour notre procédé de retrait du PMMA par voie sèche. Enfin, disposant d'un procédé adéquat, il sera possible d'étudier et de tirer des conclusions sur l'origine des problèmes expliqués plus haut. Les études sont toutes réalisées sur des copolymères à blocs déposés en surface pleine (non guidés) et auto-organisés sous la forme de cylindres verticaux de PMMA dans un masque de PS. Les copolymères à blocs sont auto-organisés sur une couche de neutralisation composée de copolymères statistiques PS- r -PMMA. La figure 3 montre le procédé utilisé [Chevalier 2013] sur substrat de Silicium et sans effectuer l'étape de retrait du PMMA (que nous allons réaliser par plasma).

FIGURE 6.3 – Schéma des étapes de réalisation des échantillons de PS-*b*-PMMA utilisés

Il existe plusieurs différences notables entre les homopolymères (le PS et le PMMA séparés) et le PS-*b*-PMMA sous sa forme copolymère à blocs qui peuvent avoir un effet important sur le mécanisme de gravure, ce qui a déjà été observé par exemple pour les plasmas à base de CO [Yamamoto 2014] :

1. En configuration copolymères à blocs, la densité des domaines de PMMA entourés du bloc de PS est extrême : la distance centre-à-centre entre deux cylindres de PMMA n'est de l'ordre que de la trentaine de nanomètres (26 ou 35nm dans le cadre de nos études) pour un diamètre du cylindre de l'ordre de 10 à 15nm soit environ le tiers. Pendant la gravure d'un substrat la consommation d'espèces réactives par le PMMA provoque un appauvrissement global de ces espèces dans le plasma (effet de « loading ») ; la chimie du plasma étant différente, il n'est pas possible d'extrapoler la vitesse de gravure du PS homopolymère (PS seul matériau exposé) au cas PS-*b*-PMMA.
2. Jusqu'à quelques nanomètres d'une interface, les forces de friction et d'adhésion modifient la structure des deux matériaux, ayant ainsi une influence sur leur gravure. Dans le cas de cylindres de PMMA d'une dizaine de nanomètres de diamètre, les dimensions sont si faibles que pratiquement tout le PMMA subit l'influence des interfaces avec le PS. Ce phénomène connu serait invisible dans le cas d'homopolymères (pas d'interface PS/PMMA).

6.2 Etudes matériaux des effets d'un plasma de H_2 et H_2/N_2 sur le PS-*b*-PMMA

Une des différences principales entre le PS et le PMMA d'un point de vue chimique est la présence d'oxygène dans la structure du méthyl méthacrylate. Ces liaisons C-O et O-C=O peuvent être observées par spectroscopie de photoélectrons X (XPS). L'étude portera sur les plasmas d'hydrogène pur dans un premier temps (l'hydrogène est supposé être le principal acteur chimique de la réaction ainsi que l'espèce majoritaire pour les plasmas de H_2/N_2 qui nous intéressent). Le plasma utilisé est un plasma ICP de H_2 pur dans les conditions suivantes (la convention d'écriture débit en sccm et nature du gaz / pression / puissance source / puissance bias / mode RF (CW pour mode continu) sera adoptée dorénavant) :

$$100 \text{ sccm } H_2 \text{ 20 mTorr 1000 } W_s \text{ 0 } W_b \text{ CW}$$

Un échantillon de 2.5cm*2.5cm de PS-*b*-PMMA (70% de PS/30% de PMMA) a été fixé à un wafer de Silicium via du scotch Kapton®. Le protocole expérimental est le suivant :

1. Mesure XPS des pics C1s et O1s avant exposition au plasma (figure 4a).
2. Exposition de 5 secondes au plasma d'hydrogène.
3. Mesure XPS des pics C1s et O1s (figure 4b).
4. Exposition de 25 secondes (pour un total de 30 secondes) au plasma d'hydrogène.
5. Mesure XPS des pics C1s et O1s (figure 4c).

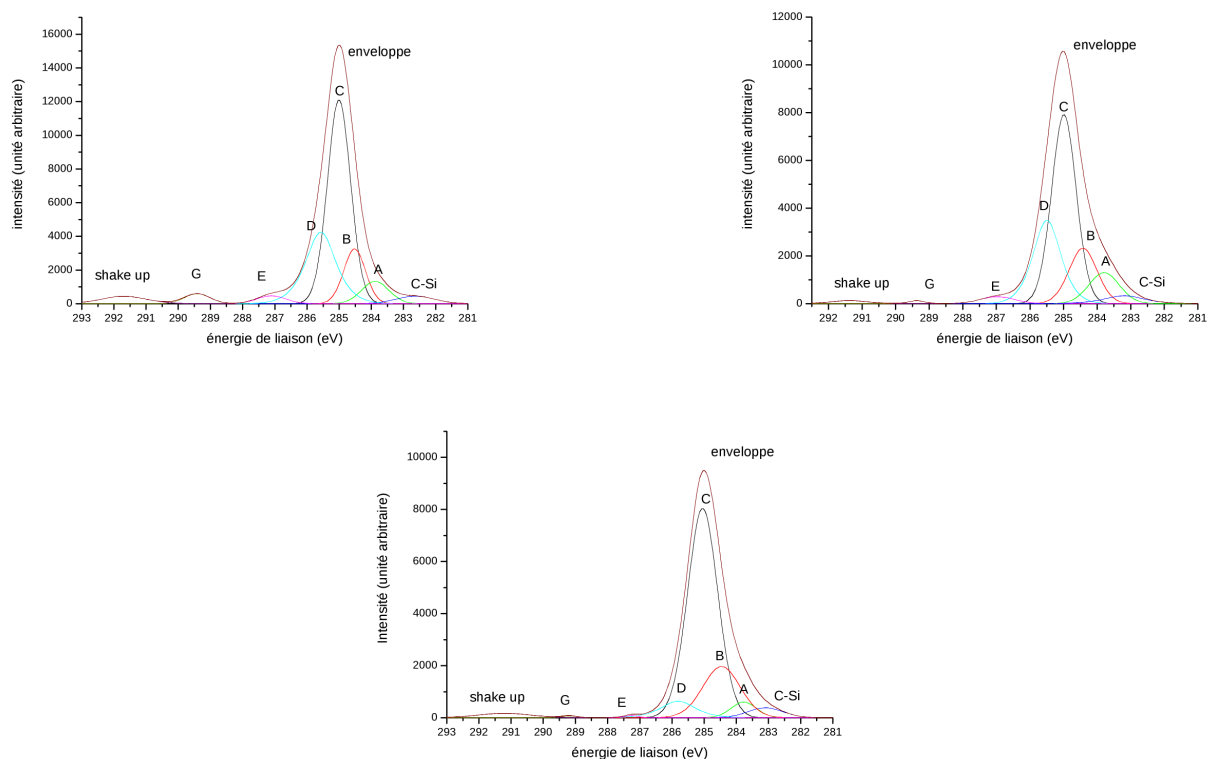


FIGURE 6.4 – Mesure XPS du pic C1s du PS-*b*-PMMA (a) référence, (b) après 5 secondes de plasma H_2 , (c) après 30 secondes de plasma H_2

Pour des raisons de lisibilité sur les spectres, la figure 5 présente la notation utilisée pour décrire à quelle liaison chimique correspond chaque pic et la figure 6 regroupe les trois spectres.

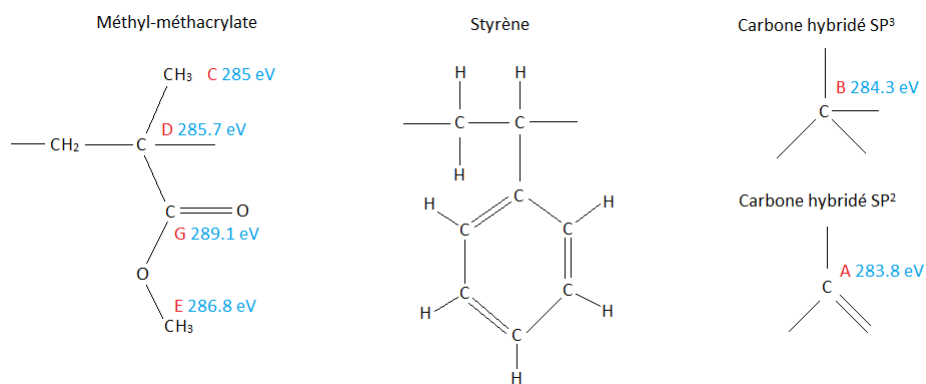


FIGURE 6.5 – Notations des liaisons chimiques (en rouge) et énergie de liaisons associées pour l'analyse des spectres XPS (en bleu).

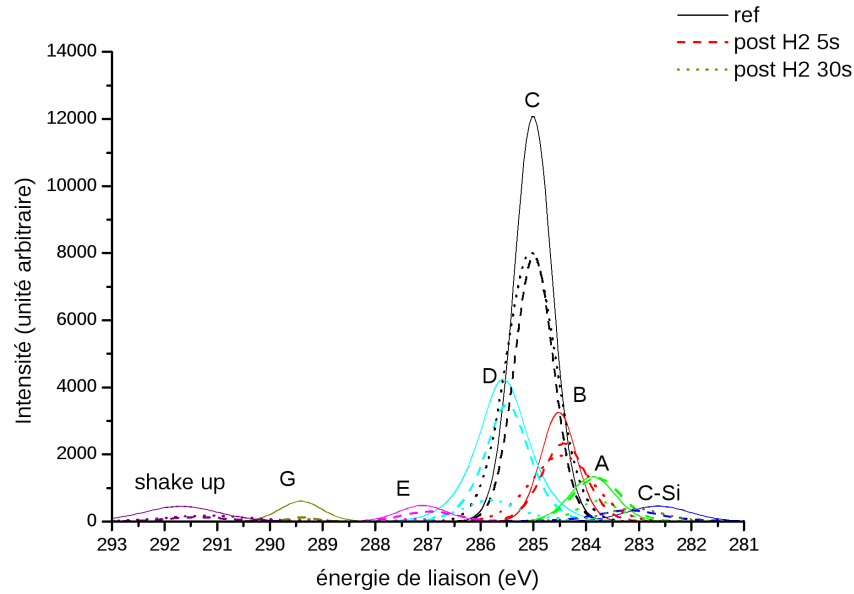


FIGURE 6.6 – Comparaison entre les spectres XPS du PS-*b*-PMMA de référence, après 5 secondes d'exposition à un plasma d'hydrogène et après 30 secondes d'exposition à un plasma d'hydrogène.

Avant toute analyse du comportement du PS et du PMMA sous la gravure, remarquons déjà la présence d'un pic aux alentours des 283 eV que nous attribuons à la présence de Silicium sur les copolymères à blocs. Ce Silicium peut être dû aux conditions de stockage des échantillons (ces derniers proviennent d'un substrat 300 mm en Silicium, découpé et stocké dans une boîte individuelle 300 mm). Enfin, le wafer sur lequel est déposé l'échantillon pour la gravure est en Silicium : les produits de sa gravure par plasma d'hydrogène forment un dépôt sur l'échantillon.

6.3 Gravure du PMMA

6.3.1 Influence de H_2 sur le PMMA

	C-Si	A	B	C	D	E	G	shake-up
ref	1 (695)	1 (1440)	1 (2773)	1 (11018)	1 (5396)	1 (552)	1 (612)	1 (825)
5s H_2	0.78 (540)	1.04 (1501)	0.89 (2465)	0.66 (7317)	0.71 (3831)	0.70 (387)	0.14 (85)	0.23 (193)
30s H_2	0.77 (534)	0.42 (608)	1.04 (2892)	0.86 (9518)	0.17 (925)	0.09 (48)	0.08 (46)	0.44 (365)

TABLE 6.1 – Aires sous les pics représentation chaque liaison chimique avec les valeurs normalisées par rapport à la référence

Le tableau 1 représente les aires sous les pics de la figure 6. Concentrons-nous sur les liaisons chimiques du PMMA. On observe une importante réduction des liaisons $O - C = O$ (notées G) dès les cinq premières secondes d'exposition au plasma. La surface atteint un état quasi-stationnaire et très peu de changements sont observés en augmentant la durée d'exposition au plasma. Les liaisons $C - O$ (notées E) vont elles aussi progressivement être réduites. Les liaisons C-C (notées D) du PMMA sont elles aussi affectées. Les liaisons $C - H$ (notées C) étant présentes dans le PS et le PMMA, aucune conclusion ne sera tirée de cette expérience. Des études de gravure dans un plasma d'hydrogène de PMMA (non copolymère) cependant montrent une gravure rapide de la liaison $-CH_3$ du PMMA (notée C) [Cunge 2015]. Si les groupements $C - H$ du PMMA

sont gravés comme dans le cas de PMMA polymère, l'impact d'un plasma sur les $C-H$ et le cycle aromatique du PS demeure inconnu.

A puissance source constante (et sans puissance d'autopolarisation), la vitesse de gravure du PMMA (sous forme polymère) augmente avec la pression (qui correspond à une augmentation du flux de radicaux et une réduction du flux d'ions). Ceci indique que la gravure du PMMA est davantage contrôlée par le flux de radicaux que le flux d'ions [Cunge 2015]. Cependant, les premières tentatives de gravure du PMMA sous forme copolymère en plasma d'hydrogène pur ont montré un important ralentissement de la vitesse de gravure après quelques nanomètres gravés (fig. 7a). La figure 7b présente une section d'un masque de PS avec tout le PMMA retiré afin de servir de référence. Il apparaît qu'après 30 secondes de gravure seule une faible épaisseur de PMMA a été gravée.

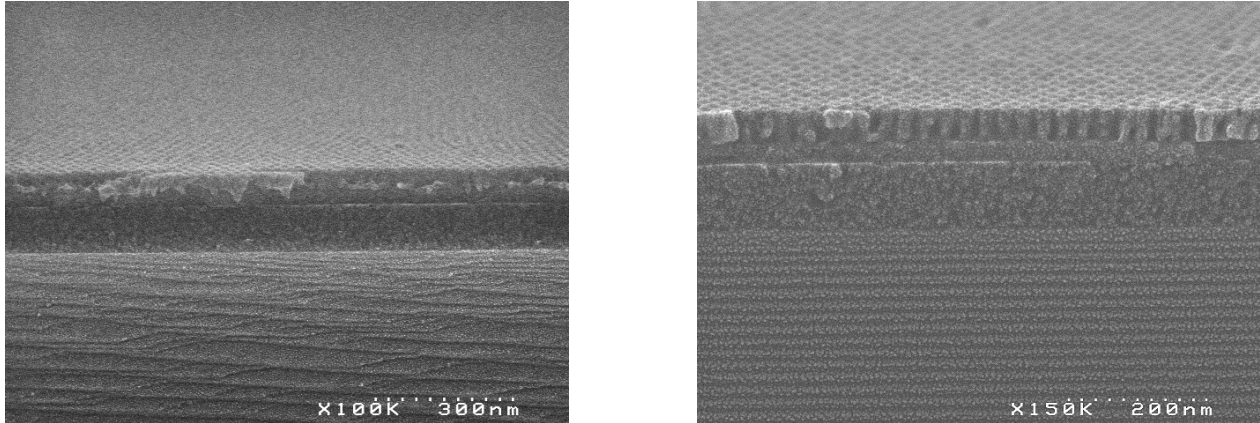
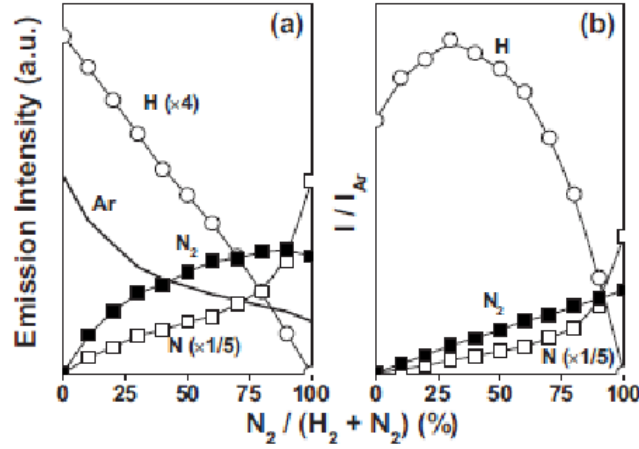


FIGURE 6.7 – (a) coupe SEM de PS-b-PMMA après 30 sec de plasma de H_2 , (b) coupe SEM de masque de PS après retrait complet du PMMA.

Sous l'action réductrice de l'hydrogène en surface du PMMA, une couche carbonée très pauvre en oxygène se développe à la surface du PMMA. Celle-ci représente apparemment une barrière aux radicaux pour atteindre les liaisons $C-O$ dans le volume du matériau et forme une croûte vraisemblablement dense. Dans un plasma de H_2 pur sans puissance d'autopolarisation, l'hydrogène sous forme ionique (H^+ , H_2^+ , H_3^+) est trop léger pour graver efficacement cette couche par pulvérisation réactive chimique. La vitesse de gravure du PMMA dépend alors uniquement de la gravure de cette couche modifiée par H. Ce ralentissement peut-être évité par ajout d'une espèce plus efficace que les ions hydrogène pour pulvériser cette couche au fur et à mesure de sa formation.

6.3.2 Importance de N_2 dans le mélange H_2/N_2

L'ajout de N_2 au mélange permet d'éviter le phénomène d'arrêt de gravure observé sur la fig. 7. L'influence de la concentration en N_2 dans des plasmas de H_2/N_2 sur la vitesse de gravure de résines photosensibles telles que le PMMA a été étudiée par différents groupes (dont les travaux seront cités au fur et à mesure de cette étude) et ces derniers montrent que la vitesse de gravure atteint un maximum pour des concentrations de l'ordre de 30% de N_2 dans H_2 [Kuo 2010]. L'augmentation en elle-même peut être expliquée dans un premier temps par la synergie entre l'azote qui assure un bombardement ionique plus efficace que l'hydrogène (de par sa masse plus élevée) tandis que ce dernier assure une large part de la chimie dans les réactions de gravure (l'azote lui-même a une action oxydante bien plus faible que l'oxygène mais néanmoins bien existante). Le bombardement ionique apporté par la présence d'azote en phase gazeuse permet la désorption de produits de gravure volatils tels que CH_3 ou CH_4 issus de l'action chimique de l'hydrogène. Des détails sur ce phénomène de pulvérisation chimique et les différents mécanismes de gravure seront donnés plus loin dans ce chapitre. Toutefois, l'ajout d'azote a une autre conséquence sur les flux de radicaux cette fois-ci : une concentration de 25-30% de N_2 engendre un flux maximal d'hydrogène atomique, responsable de la gravure du PMMA [Nagai 2002] (figure 8).

FIGURE 6.8 – Influence de la concentration de N_2 dans des plasmas ICP de H_2/N_2 (délocalisés) [Nagai 2002]

Un flux d'Argon a servi d'actinomètre : la partie (b) de la figure 8 représente les mêmes intensités que la partie (a) renormalisées par l'intensité d'émission optique de l'Argon. Une des interprétations proposées pour ce phénomène est la formation de NH_3 . NH_3 a été démontré comme une source d'hydrogène atomique très efficace [Arakoni 2007] et il est probable qu'il se forme sur les parois du réacteur dans les mélanges H_2/N_2 . De plus, l'ajout de N_2 a pour conséquence une augmentation de la densité électronique [Nagai 2003], ce qui favorise la production de radicaux. Dans notre étude de gravure, nous resterons à des concentrations en N_2 inférieures à 30%. En effet, ce n'est pas une vitesse de gravure du PMMA maximale qui nous intéresse mais un compromis entre gravure du PMMA et réduction des dégâts induits par le plasma sur le polystyrène. Puisque l'ajout de N_2 au plasma de H_2 est nécessaire pour graver efficacement le PMMA, il est important de comprendre les mécanismes de gravure du PS dans les plasmas de H_2/N_2 afin de limiter les dégâts qui lui sont infligés.

6.4 Gravure du PS

6.4.1 Influence d'un plasma de H_2 sur le polystyrène

La figure 6 et le tableau 1 montrent que le carbone hybridé sp^2 (noté A) résiste très bien à la gravure par l'hydrogène dans les premières secondes mais est fortement réduit après 30 secondes de plasma. La population carbonée hybridée sp^3 (notée B) est relativement stable (il y a de toute évidence un problème de largeur à mi-hauteur pour le dernier cas : la hauteur du pic apparaît plus faible que ce qu'elle devrait être. L'aire sous le pic est donc dans ce cas particulier un critère plus fiable que la hauteur du pic). Comme le polystyrène est le seul élément à posséder des carbones hybridés sp^2 dans son cycle aromatique, ceci indiquerait une destruction de la structure sp^2 du PS par hydrogénation (perte de l'aromaticité). La figure 9 présente un agrandissement de la zone du shake-up du PS (transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ caractéristiques du cycle aromatique du PS [Mathad 2003]).

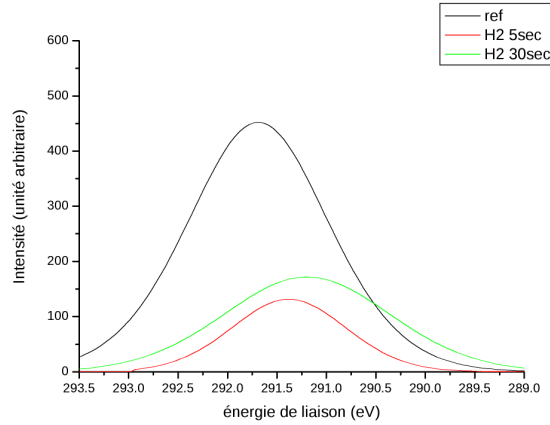


FIGURE 6.9 – Observation XPS du shake-up du PS sans exposition plasma et après 5 et 30sec d'exposition à un plasma de H_2

On observe une forte réduction du signal du shake-up dès les premières secondes. Ceci semble également aller dans le sens d'une relaxation du cycle aromatique. Toutefois, l'association du shake-up observé avec l'intégrité du cycle aromatique du PS n'est pas une équivalence stricte, le phénomène derrière l'apparition de ce pic satellite du $C1s$ étant bien plus complexe [Riviere 2009]. La spectroscopie par infrarouge MIR permet d'étudier plus directement le cycle aromatique du PS, la figure 10 présente les spectres observés avant et après un plasma de H_2 de 30 secondes.

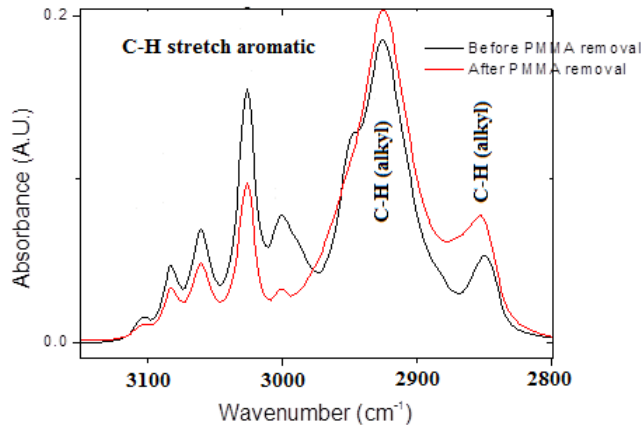


FIGURE 6.10 – Observation MIR du PS après 30sec d'exposition à un plasma de H_2

En spectroscopie MIR, l'intensité absolue A_1 d'un pic A d'un spectre 1 ne peut pas être comparée avec l'intensité absolue A_2 du même pic A d'un spectre 2. En revanche, l'intensité relative A_1/B_1 de deux pics A et B d'un spectre 1 peut être comparée avec l'intensité relative A_2/B_2 des deux mêmes pics d'un spectre 2. La figure n°10 montre ainsi un écart relatif entre l'amplitude des pics correspondants aux liaisons C-H alkyles et au cycle aromatique qui est plus important après exposition à un plasma de H_2 , ce qui confirme l'hypothèse d'une forte hydrogénation du cycle aromatique du PS. Le mécanisme exact de cette hydrogénation est complexe mais un aperçu détaillé est apporté par la Dynamique Moléculaire [Davydova 2014].

6.4.2 Mécanismes de gravure de PS hydrogéné

Les études de l'effet d'un plasma de H_2 sur du PS ont montré que le cycle aromatique de ce dernier était progressivement détruit, réduisant ainsi peu à peu sa résistance à la gravure. Très peu de documentation a

pu être trouvée sur la gravure en H_2N_2 de polystyrène. En revanche, la littérature abonde sur les mécanismes de gravure par l'hydrogène de carbone amorphe hydrogéné (du fait de l'utilité de ces connaissances pour le graphite en fusion et le dépôt de diamant). Pour cette partie, nous allons de prime abord émettre l'hypothèse que le polystyrène exposé à un plasma de H_2N_2 est rapidement assimilable à du carbone amorphe hydrogéné (noté $a-C : H$ par la suite). 4 mécanismes de gravure du carbone amorphe hydrogéné sont possibles [Hansen 2012] :

- Hydrogénation et érosion chimique par H_2 .
- L'érosion chimique par H_2 assistée par bombardement ionique.
- Pulvérisation chimique.
- Pulvérisation chimique rapide.

6.4.2.1 Hydrogénation et érosion chimique

L'exposition d'un échantillon de carbone amorphe hydrogéné à un flux d'hydrogène atomique entraîne parfois la formation de liaisons pendantes. Deux formes de passivation s'opposent alors [Horn 1994] :

- La passivation par un autre atome d'hydrogène incident résulte en la formation d'un groupe sp^3 (hydrogénation).
- La passivation des liaisons pendantes par la formation d'un groupe radicalaire CH_3 (ou plus généralement C_xH_y) volatile, ce qui cette fois-ci résulte en un groupe sp^2 (érosion chimique). Une reconversion similaire de groupes sp^3 en groupes sp^2 intervient lors des phénomènes d'abstraction d'hydrogène (un atome d'hydrogène de la surface est capturé par un radical incident), avec un mécanisme semblable de relâchement de groupes hydrocarbonés volatils. La section efficace d'abstraction d'hydrogène est cependant plus faible que l'hydrogénation d'un à deux ordres de grandeur [Biener 1995]. Par ailleurs, l'abstraction d'hydrogène est un processus Eley-Rideal, au cours duquel la réaction a lieu directement sans que la surface ait à absorber et thermaliser l'atome d'hydrogène incident [Biener 1995][Lutherloh 1994][Vietzke 2002].

L'érosion chimique consiste en l'hybridation sp^3 d'un groupe carboné via hydrogénation puis l'érosion en elle-même par émission d'un groupe radicalaire CH_3 (figure 11). Le rendement d'érosion pour l'érosion chimique par H (qui est thermiquement activé) est négligeable pour des températures inférieures à 34 meV (400 K) et varie entre 0.001 et 0.1 au-delà avec un maximum à 52 meV (600K) [Balden 2000][Schlüter 2008][Horn 1994][Biener 1995][Vietzke 1987]. Ces rendements ont été reportés pour un flux d'hydrogène atomique de 10^{15} à $10^{20} m^{-2}s^{-1}$. La recombinaison en H_2 des atomes d'hydrogène du plasma avec ceux de la surface au-delà des 600 K cause cette chute dans le rendement [Roth 1999]. L'énergie d'activation pour l'érosion d'un groupe méthyle (CH_3) du réseau carboné d'un film d' $a-C : H$ se situe entre 1.6 et 2.5 eV (figure 12)[Von Keudell 1996][Jacob 1998][Horn 1994][Biener 1995][Biener 1994]. L'écart par rapport à l'énergie de liaison de $C_{réseau} - CH_3$ de 3.5 eV est compensé par le gain en énergie provenant de la ré-hybridation du carbone sp^3 en sp^2 [Jacob 1998][Biener 1995][Kugimiya 2006]. Si l'on compare cette énergie d'activation pour l'érosion d'un CH_3 à celle de la désorption thermique de CH_x faiblement liés à la surface (provenant de la réaction d'érosion chimique ou bien d'un re-dépôt à la surface) qui est de l'ordre de 0.6 eV [Vietzke 1982][Von Keudell 1994], on comprend que la réaction d'érosion chimique est thermiquement activée et que l'étape limitante de la réaction est la rupture de la liaison $C_{réseau} - CH_3$ [Horn 1994].

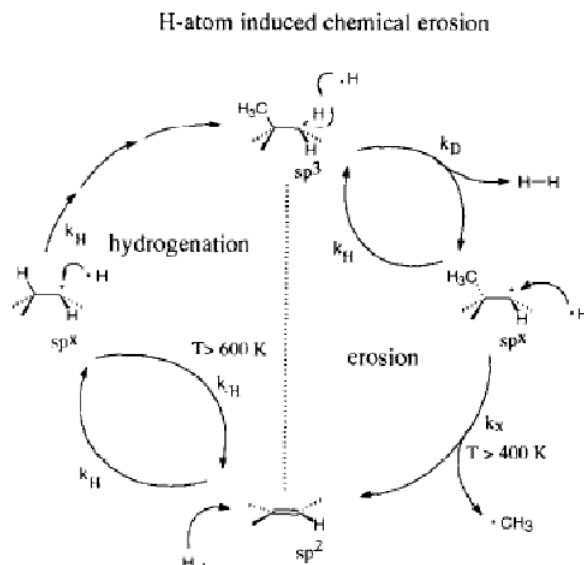


FIGURE 6.11 – Principe de l'hydrogénation et de l'érosion chimique par hydrogène atomique [Horn 1994]

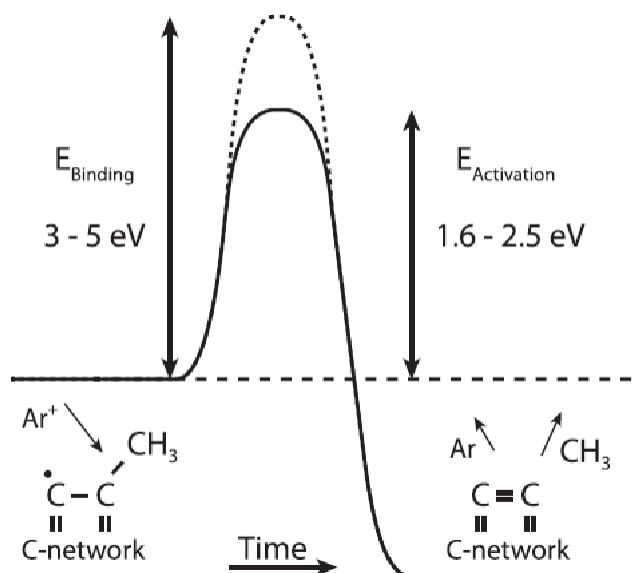


FIGURE 6.12 – Relâchement d'un groupe méthyle d'un film a-C :H[Hansen 2012]

Ainsi, le résultat d'une telle exposition est une domination de la population de groupes sp^3 et une gravure du matériau en surface pour des températures suffisamment basses. Entre 400K et 700K, on observe une reconversion progressive des groupes sp^3 en sp^2 [Horn 1994] et donc une diminution de la vitesse de gravure, la vitesse de gravure de films riches en groupes sp^2 étant plus faible que celle des films pauvres en groupes sp^2 lorsqu'exposés à un flux constant de radicaux [Von Keudell 1996]. Dans le cas de la gravure du PS-*b*-PMMA, la température du substrat n'atteint pas des valeurs suffisamment élevées pour engendrer une hybridation sp^2 importante et le rendement d'érosion est négligeable (cf. ci-dessus). La figure 6 montre une baisse significative du signal représentant les groupes sp^2 entre 5 et 30s de H_2 tandis que celui représentant les groupes sp^3 est plutôt stable. Or, la gravure des groupes sp^2 est plus lente dans un plasma d'hydrogène que celle des groupes sp^3 . Etant donné la présence possible des groupes sp^3 du PMMA dans les spectres XPS, ces mesures ne permettent pas de prouver une hybridation des groupes sp^2 en groupes sp^3 compensant la gravure de ces

derniers (ce qui pourrait expliquer cette relative stabilité de leur population). La spectroscopie MIR (figure 8) permet d'isoler ces contributions (car les résidus de PMMA forment une couche d'une épaisseur en-dessous des capacités de détection de la technique) et montre que le rapport entre les populations sp^2 (cycle aromatique) et sp^3 (alkyles) du polystyrène penche en faveur des sp^3 après exposition à un plasma d'hydrogène, ce qui concorderait avec le processus d'hydrogénation.

6.4.2.2 Erosion chimique assistée par bombardement ionique

L'érosion peut être assistée par un bombardement ionique [Vietzke 1987][Mech 1998][Roth 1999][Balden 2000][Hopf 2002][Starke 2005][Roth 2006][Schlüter 2008]. L'énergie cinétique des ions incidents est dans ces cas inférieure au seuil énergétique pour la pulvérisation physique (de l'ordre de 32 eV pour H^+ et 58 eV pour Ar^+) [Annen 1997]. Lorsque les ions transfèrent suffisamment d'énergie cinétique pour provoquer l'érosion d'un CH_3 (ou C_xH_y) sans rompre aucune liaison eux-mêmes, le phénomène est appelé érosion chimique assistée par les ions. Dans un plasma ICP à basse pression sans puissance d'autopolarisation, les ions possèdent tous une énergie inférieure à 15 eV. Les ions les moins énergétiques peuvent assister l'érosion chimique en apportant de l'énergie à la surface ; les plus énergétiques eux participent à la pulvérisation chimique.

6.4.2.3 Pulvérisation chimique

La pulvérisation chimique est un processus similaire à l'érosion chimique assistée par les ions lors duquel les ions incidents rompent les liaisons entre atomes de carbone jusqu'à leur profondeur de pénétration [Hopf 2002][Schlüter 2008][Winters 1992][Hopf 2003]. L'hydrogène radicalaire incident vient passer la liaison pendante nouvellement formée, engendrant ainsi un groupe CH_x qui pourra désorber. L'énergie requise pour rompre une liaison $C-C$ et $C-H$ est d'environ 3-5 eV et l'énergie de bombardement ionique est d'au moins quelques eV de plus. Le rendement de la pulvérisation chimique (typiquement d'ordre de grandeur entre 10^{-3} et 10) dépend en outre de l'énergie et du flux d'ions incidents et, toutes choses égales par ailleurs, est plus élevé pour du carbone amorphe hydrogéné (plutôt riche en sp^3) que pour du graphite (sp^2) [Roth 1999][Roth 2006][Mech 1998][Balden 2000][Schlüter 2008][Vietzke 1987][Vietzke 1982][Starke 2005]. La figure 13 montre les rendements de pulvérisation du carbone amorphe par des ions Ne^+ ou N_2^+ en l'absence d'hydrogène. Dans le cas de Ne^+ l'ion est chimiquement inerte et le rendement augmente comme la racine carrée de l'énergie des ions (comme dans tout procédé de pulvérisation physique). En revanche, dans le cas l'ion N_2^+ , le rendement est nettement plus élevé et il devient indépendant de l'énergie des ions au-dessus de 50 eV. Etant donné que les rendements de pulvérisation chimique présentent des rendements supérieurs à la pulvérisation physique et ne sont pas soumis à un seuil en énergie, nous sommes ici dans un cas particulier de pulvérisation chimique bien qu'il n'y ait pas de radicaux H impliqués. En effet dans le cas d'ions N_2^+ , les espèces réactives sont apportées par les ions eux-mêmes (la gravure prenant place via la formation de produits volatils de type HCN). Cependant, la figure 14 montre ce qui se passe dans un vrai cas de pulvérisation chimique c'est-à-dire sous l'action simultanée des ions N_2 énergétiques et de radicaux H . Dans ce cas, les rendements de pulvérisation sont jusqu'à 5 fois supérieurs à ceux obtenus sans H et ces rendements augmentent avec l'énergie des ions. Il s'agit d'un comportement typique en gravure plasma dans lequel la synergie ions/ neutre permet d'éliminer jusqu'à 7 atomes de carbone par impact ionique grâce à la formation d'une épaisse couche réactive $C_xH_yN_z$ à la surface du carbone amorphe. [Jacob 2005] [Schlüter 2008] :

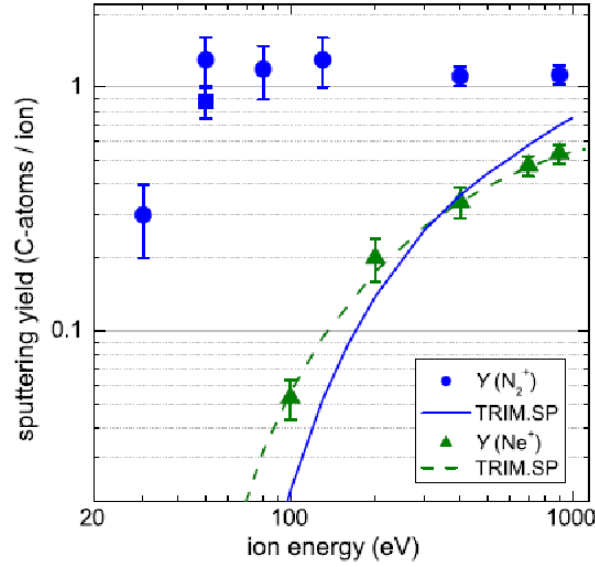


FIGURE 6.13 – Rendement de pulvérisation chimique sur du carbone amorphe hydrogéné par N_2^+ par ion en fonction de l'énergie des ions sans flux de radicaux d'hydrogène [Jacob 2005]

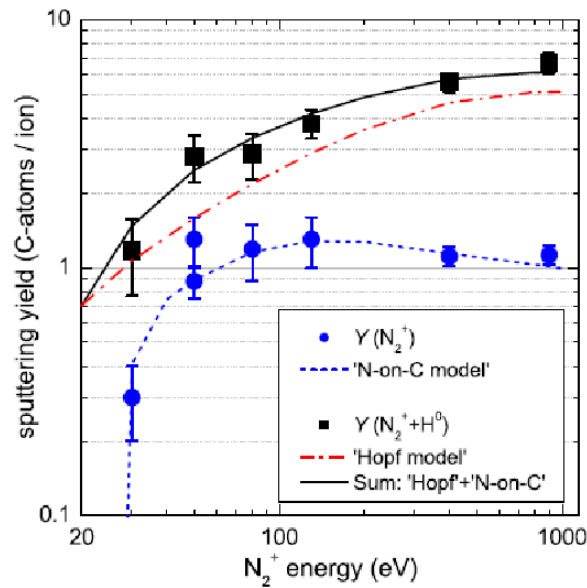


FIGURE 6.14 – Rendement de pulvérisation chimique sur du carbone amorphe hydrogéné par N_2^+ par ion en fonction de l'énergie des ions en présence d'un flux de radicaux d'hydrogène [Schlüter 2008]

6.4.2.4 Pulvérisation chimique rapide

Le dernier mécanisme que nous détaillerons ici est la pulvérisation chimique rapide (SCS, ou swift chemical sputtering), découverte par simulation numérique de flux très élevés (jusqu'à $10^{29} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$) d'atomes d'hydrogène sur une surface de $a-C:H$ [Salonen 2001][Salonen 2004][Krashennnikov 2002][Nordlund 2006]. Un radical d'hydrogène incident entre dans l'espace occupé par une liaison carbone-carbone. Les noyaux ne sont plus écrantés l'un de l'autre et la liaison va ainsi céder, résultant en une liaison pendante et une liaison $C-H$ nouvellement formée. En l'absence d'autres liaisons carbone-carbone pour les retenir, ces atomes sont retirés de la surface. A nouveau, la passivation de cette liaison pendante peut s'effectuer soit par un

autre atome d'hydrogène incident soit via le relâchement d'un groupe radicalaire CH_3 . Comme le suggère son nom, ce processus est si rapide (de l'ordre de 10 fs) que le réseau carboné n'a pas le temps de se thermaliser avant que la liaison ne soit rompue.

Swift chemical sputtering bond breaking mechanism:

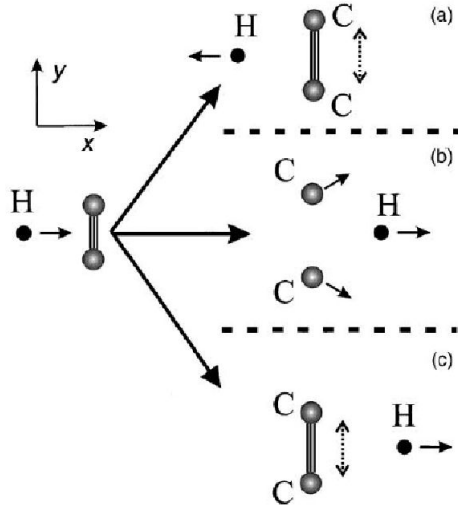


FIGURE 6.15 – Principe de la pulvérisation chimique rapide (SCS)[Krashennnikov 2002]

Si l'énergie cinétique initiale de l'atome d'hydrogène est trop faible, il est réfléchi (fig.15a). L'impact va également provoquer un mouvement du dimère dans son ensemble et exciter les degrés de liberté vibrationnels de ce dernier.

Si l'atome est suffisamment énergétique, alors la liaison va se rompre (fig.15b). Cependant, le mécanisme de rupture de liaison est différent de celui de la collision cité plus haut. Cette rupture provient de la répulsion entre les atomes de carbone et d'hydrogène si tant est que ces derniers sont suffisamment proches les uns des autres. Comme expliqué plus haut, les électrons de coeur ne masquent plus la répulsion coulombienne des noyaux à trop faible distance. L'énergie cinétique de l'atome H est ainsi dépensée pour atteindre une telle proximité.

Si l'énergie cinétique est trop élevée (fig.15c), la particule passe tellement peu de temps dans la région entre les atomes de carbone qu'il n'y a plus de rupture de liaison. Le détail de ce mécanisme peut être trouvé dans les travaux de Krashennnikov & al. [Krashennnikov 2002]

Le taux de gravure par SCS n'est pas a priori dépendant de la température, bien que des simulations numériques révèlent un seuil de $\sim 1-3$ eV [Salonen 2001][Nordlund 2006]. Le rendement est en général assez faible (< 0.01 entre 300 et 700K pour des énergies cinétiques inférieures à 10 eV). De tout ceci, on peut conclure que dans notre cas, la gravure du PS est dominée par la pulvérisation chimique et donc que cette gravure sera très sensible à l'énergie de bombardement des ions (contrôlée par la puissance de polarisation appliquée au porte-substrat) tant que celle-ci reste en dessous des 100 eV.

6.4.3 Flux d'ions, pression et rapports N_2/H_2

En vue de développer un procédé de gravure du PMMA tout en limitant la consommation du PS, une estimation de l'ordre de grandeur des vitesses de gravure à énergie de bombardement ionique fixée mais à différentes pressions et puissances sources (et donc avec des flux d'ions et de radicaux différents) est utile. Des mesures de flux d'ions ont été réalisées par sonde plane [Brihoum 2013][Darnon 2014][Booth 2000][Braithwaite 1996] sur notre réacteur de gravure pour un plasma de H_2N_2 sans puissance d'autopolarisation en mode continu dans différentes conditions de flux de gaz, de pression et de puissance source. L'incertitude sur ces mesures est de l'ordre de 0.05 mA/cm^2 .

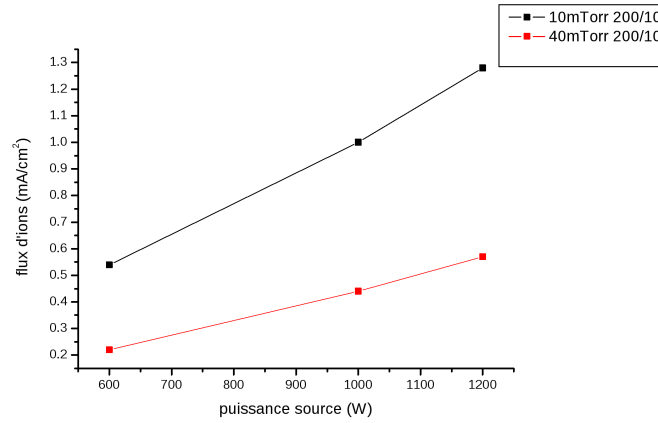


FIGURE 6.16 – Mesure des flux d'ions par sonde plane pour un plasma de $H_2 N_2$ (200 sccm/ 10 sccm) dans différentes conditions de pression et de puissance source.

Le flux d'ions au niveau des parois augmente quasi-linéairement avec la puissance source (comme attendu dans un plasma ICP) et diminue au fur et à mesure que la pression augmente. L'augmentation de la densité du gaz liée à une hausse de la pression diminue le libre parcours moyen des électrons qui vont donc perdre leur énergie par collision inélastique lors de leur diffusion depuis la région où ils absorbent l'énergie (l'épaisseur de peau sous le toit du réacteur) vers le substrat ; augmenter la pression ici revient donc à confiner le plasma en haut du réacteur (ce qui est observable visuellement). Des mesures de flux d'ions ont également été faites pour quatre dilutions de N_2 différentes afin de voir l'impact de cet ajout sur le flux d'ions à une pression de 40 mTorr avec une puissance source de 1200 W (figure 17).

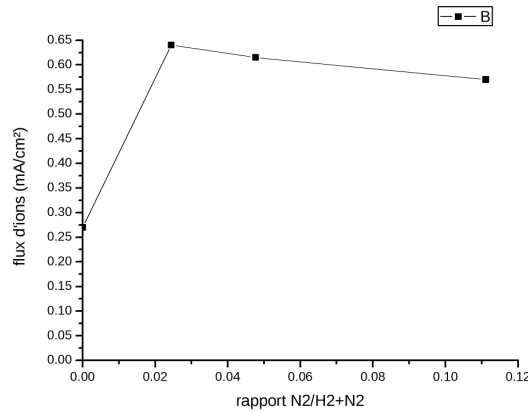


FIGURE 6.17 – Influence de la concentration de N_2 sur le flux d'ions dans un plasma de $H_2 N_2$, 40 mTorr, 1200 W_S

Le rajout de N_2 dans un plasma de H_2 augmente le flux d'ions puis sature. Comme discuté précédemment cela est dû d'abord à une augmentation de la densité électronique dans les plasmas N_2/H_2 par comparaison avec les plasmas de H_2 pur. De plus en changeant de chimie, les espèces à ioniser ne sont de facto plus les mêmes et l'énergie d'ionisation de ces nouvelles espèces n'est pas la même que celle de l'hydrogène. Enfin, les ions formés dans les plasmas de N_2/H_2 sont nécessairement plus lourds que ceux en H_2 pur. Par conséquent la vitesse de Bohm des ions $N_x H_y^+$ est plus faible que celle de H_x^+ du fait de la différence de masse. Les pertes de paires électrons / ions aux parois sont donc plus lentes, ce qui participe aussi à la hausse de la densité de plasma quand on ajoute N_2 à H_2 . Cette particularité nous sera très utile dans un autre chapitre.

Dans un plasma ICP N_2/H_2 froid à basse pression, la pulvérisation chimique est le mécanisme dominant pour la gravure du PS hydrogéné. A partir de nos mesures de flux d'ions et des rendements de pulvérisation chimique de la littérature [Schlüter 2008], il est possible de calculer un ordre de grandeur des vitesses de gravure théoriques du carbone amorphe hydrogéné par faisceau d'ions N_2^+ et de radicaux d'hydrogène.

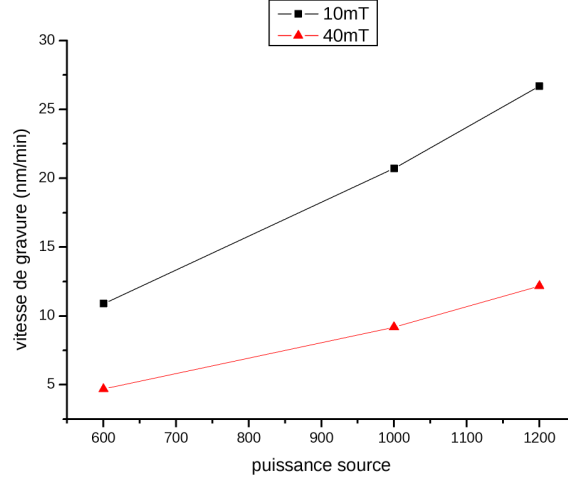


FIGURE 6.18 – Estimation des vitesses de gravure de $a - C : H$ à partir de mesures de flux d'ions dans un plasma de $H_2 N_2$ dans différentes conditions de pression et de puissance source.

Il ne s'agit que d'un ordre de grandeur car d'une part les flux ainsi que les proportions entre flux d'ions N_2^+ et radicaux d'hydrogène de l'expérience menées par Schlüter & al. sont inconnus et donc certainement différents d'un plasma ICP et d'autre part l'assimilation du polystyrène à du carbone amorphe hydrogéné reste une approximation. Toutefois, si les valeurs en elles-mêmes ne sont absolument pas à considérer comme fiables dans le cas qui nous intéresse, les tendances le sont. Nous retiendrons donc que la vitesse de gravure du PS augmente avec le flux ionique et chute lorsque la pression est augmentée.

6.5 Conditions de parois et nettoyage

Dans tout procédé de gravure, des réactions ont lieu aux parois entre les espèces collées aux parois et celles provenant de la phase gazeuse du plasma, les produits de ces réactions pouvant soit coller aux parois, soit former de nouveaux produits volatils. Ces produits volatils peuvent représenter une contribution plus ou moins importante dans la phase gazeuse du plasma. La composition des parois et les résidus la recouvrant influant directement sur les coefficients de collage des espèces du plasma, elles ont un impact parfois très important sur les résultats observés et leur reproductibilité. C'est un phénomène clé dans les procédés de gravure du Silicium par un plasma de Cl_2 [Cunge 2007], nous y reviendrons dans le chapitre sur les transferts dans le Silicium.

6.5.1 Les stratégies de contrôle des conditions de parois

Pour mitiger les problèmes de pollution des parois par des espèces issues d'un ancien procédé plasma, deux approches existent : l'approche dite « parois propres » qui consiste à nettoyer les parois par plasma et l'approche dite « coating » consistant à réaliser un dépôt uniforme et d'épaisseur contrôlée d'un matériau choisi de telle sorte que les parois ne soient plus directement exposées au plasma. Un procédé classique de gravure de résidus carbonés ou à base de Silicium sur des parois en Al_2O_3 utilise un plasma de SF_6/O_2 sans introduire de substrat dans la chambre de gravure. Un suivi des produits de gravure par spectrométrie d'émission optique permet d'adapter la durée de ce nettoyage à l'importance de la pollution des parois du réacteur. Toutefois, suite à un tel procédé de nettoyage, de l'oxygène et des produits fluorés peuvent

désorber lors des procédés suivants, ce qui n'est pas toujours souhaitable comme dans le cas de copolymères à blocs particulièrement sensibles à l'oxygène. Concernant les stratégies de neutralisation des parois par dépôt, deux types sont principalement utilisés : la formation d'une couche d'oxyde (de Silicium souvent, mais pas exclusivement) ou bien la formation d'une couche de polymères fluorocarbonés. Le problème de ces deux dépôts est qu'une fois exposés à un plasma de $H_2 N_2$, ou bien de l'oxygène est désorbé dans la phase gazeuse ou bien une couche incontrôlée de polymères fluorocarbonés risque de venir recouvrir la surface de l'échantillon. Ces stratégies doivent être adaptées au cas des copolymères à blocs.

6.5.2 Stratégie utilisée pour les copolymères à blocs

L'approche que nous avons développée et qui servira dans la totalité des procédés de gravure des copolymères à blocs présentés dans cette thèse se compose de deux étapes :

- Un procédé de nettoyage classique du type SF_6/O_2 sans substrat Silicium, suivi d'un plasma d' O_2 pur, dont les durées sont déterminées par émission optique. Ceci permet de commencer la deuxième étape du nettoyage des parois dans des conditions relativement similaires.
- Un plasma de H_2 pur d'au moins une minute en présence d'un substrat de même matériau que celui qui sera utilisé pour le procédé de gravure suivant (les échantillons étant fixés sur un substrat de Silicium, c'est donc un substrat de Silicium vierge qui est exposé au plasma de H_2). L'idée ici est de simultanément désorber l'oxygène des parois via l'hydrogène et de déposer sur les parois des produits de gravure similaires à ceux produits lors de la gravure des copolymères à blocs fixés sur substrat Silicium de 300 mm. Ainsi, la contribution des parois sera alors dominée par des produits volatils déjà présents dans la phase gazeuse, ce qui réduit la variabilité du procédé de gravure.

Ce nettoyage est effectué avant tout plasma de $H_2 N_2$ (continu ou pulsés, comme il sera vu au chapitre 8).

6.6 Mise au point d'un procédé de gravure par plasma de $H_2 N_2$

Ayant pu rassembler toutes ces informations sur la gravure du PMMA et du PS dans un plasma de $H_2 N_2$, les conditions plasma adéquates pour le développement d'un procédé de gravure du PS-*b*-PMMA peuvent être choisies.

6.6.1 Pression

La partie 3 sur la gravure du PMMA par un plasma de $H_2 N_2$ a montré que cette dernière était contrôlée par le flux d'hydrogène atomique, ce dernier étant augmenté par l'ajout de N_2 avec un maximum aux alentours de 30%. La partie 4 sur la gravure du PS a montré qu'une fois ce dernier hydrogéné, la gravure du polystyrène était dominée par la pulvérisation chimique dont l'efficacité dépend du flux d'ions N_2^+ (et éventuellement NH_x^+ , mais aucune étude n'a été trouvée à ce sujet). Pour obtenir une bonne sélectivité PS/PMMA il faut donc travailler à pression élevée dans un plasma de $H_2 N_2$ (40 mTorr) car cela permet simultanément d'augmenter le flux de H et de diminuer le flux d'ions. La pression dans toutes les expériences réalisées dorénavant sera fixée à 40 mTorr.

6.6.2 Puissance source et morphologie

La puissance source pilote le flux d'ions et le flux de radicaux dans un plasma ICP. A faible puissance source, le flux ionique est faible et donc la gravure du PS est limitée. La difficulté vient du fait que le flux de radicaux est faible lui aussi et donc la gravure du PMMA elle aussi est limitée, tant et si bien qu'il n'est absolument pas évident que travailler à basse puissance source soit de facto la bonne option. En effet, si la gravure du PMMA est diminuée d'un facteur k, le temps de gravure doit être augmenté de ce facteur k et donc le PS lui aussi sera gravé k fois plus longtemps, augmentant ainsi la consommation du masque.

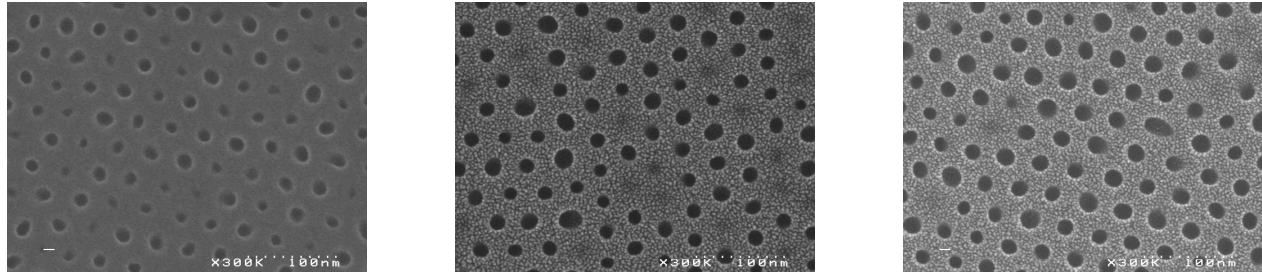


FIGURE 6.19 – Vue SEM de dessus d'un échantillon de PS-*b*-PMMA après exposition à un plasma : 200 sccm H_2 10 sccm N_2 40 mT (a) 300 W_s 20s, (b) 300 W_s 80s, (c) 1200 W_s 20s

Les figures 9a, b, c montrent les résultats obtenus sur un échantillon de PS-*b*-PMMA dont la surface n'a pas été reconstruite par l'acide acétique et qui a été exposé à différentes puissances sources et temps de gravure : 300 W_s (20 et 80 secondes) et 1200 W_s (20 secondes). A 1200 W_s , 20 secondes suffisent pour retirer le PMMA (fig. 19c) tandis qu'à 300 W_s , la gravure n'est visiblement pas terminée (fig. 19a). Un autre essai a donc été effectué à 300 W_s pendant 80 secondes.

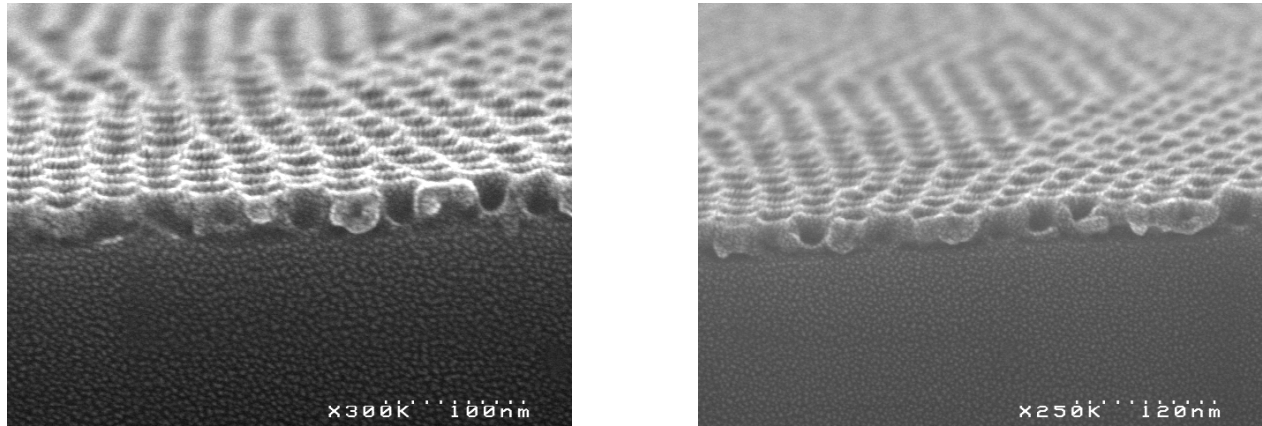


FIGURE 6.20 – Coupe SEM des échantillons de PS-*b*-PMMA après traitement plasma de (a) 300 W_s 80s et (b) 1200 W_s 20s

La différence d'épaisseurs de PS restantes après 80 secondes de plasma à 300 W_s et 20 secondes à 1200 W_s (fig. 20) est inférieure à l'incertitude inhérente à la technique de mesure soit environ 5nm. Si la gravure du PMMA semble bien être terminée dans les deux cas, on remarque que la dispersion de CD après 80 secondes à 300 W_s est plus élevée que celle obtenue après 20 secondes à 1200 W_s (fig. 19). En utilisant la méthode détaillée dans le chapitre Métrologie, les dispersions de CD (largeurs à mi-hauteur des gaussiennes) sont respectivement de :

	300 W_s	600 W_s	1200 W_s
20 secondes	4.5nm \pm 0.8		3.1nm \pm 0.3
40 secondes		4.2nm \pm 0.6	
80 secondes	3.7nm \pm 0.4		

TABLE 6.2 – Dispersion de CD mesurées pour différentes puissances sources et temps de gravure

La dispersion de CD diminue avec la puissance source et le temps de gravure (mais la précision des estimations incite la prudence sur ce dernier point). Avant d'aller plus avant dans le développement du procédé de gravure, il est nécessaire de comprendre l'origine de cet effet inattendu.

6.6.3 Origine de l'impact de la puissance source sur la dispersion de CD

Dans un premier temps, il est bon de connaître la morphologie d'origine exacte des copolymères à blocs (notamment celle du bloc de PS), celle-ci dépendant essentiellement du procédé d'auto-assemblage utilisé. Le cas d'étude idéal de la morphologie du bloc de PS serait celui observé après un retrait de PMMA sans modification de la morphologie du PS. Bien qu'une reconstruction de surface par exposition UV suivie d'un bain d'acide acétique permettrait ceci, pour des raisons pratiques, le retrait du PMMA a été effectué par bain d'acide acétique suivi d'un plasma de H_2 (100 sccm H_2 10 mT 1000 W_s 0 W_b CW 30s) afin de retirer les résidus de PMMA. Bien que l'hydrogène pur modifie chimiquement le PS, la gravure en est très lente (<0.2 nm/s) et l'énergie de bombardement des ions reste faible (<15 eV) ; de cette façon, la morphologie du PS n'est pas sensiblement affectée et une étude précise par coupe FIB-STEM peut être effectuée (fig.21). Les études XPS sur PS-*b*-PMMA après un tel plasma (fig. 6) montrent que les résidus de PMMA sont bien gravés, ce qui nous révèle le masque de PS uniquement.

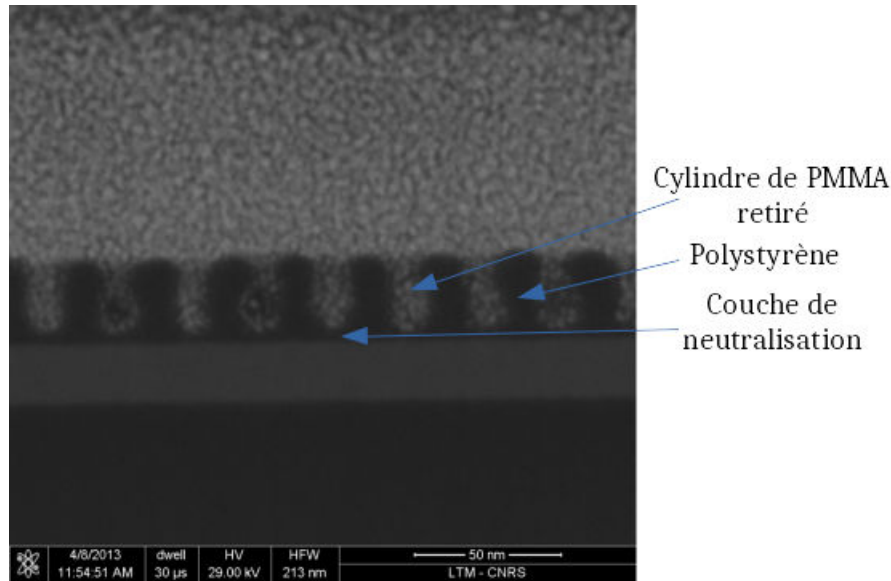


FIGURE 6.21 – Coupe FIB STEM d'un échantillon de PS-*b*-PMMA après acide acétique et 30 secondes de plasma 100 sccm H_2 10 mT 1000 W_s 0 W_b CW

Les frontières entre les blocs de PS et de PMMA ne sont pas parfaites (le procédé d'auto-organisation est avant tout un procédé stochastique, il faudrait un temps infini de recuit thermique pour assurer un alignement parfait des chaînes, cf. Fig.1), et la morphologie en cylindres verticaux du PMMA n'est qu'approximative : en cela réside le problème, il est difficile d'obtenir un procédé fiable à partir de dispositifs de taille aussi disparate. En particulier, la Fig.21 montre que les trous dans le PS ont une forme de « champignon » avec un sommet plus large que la partie médiane. La mesure des diamètres des trous de contact se faisant essentiellement par vue de dessus, seuls les premiers nanomètres du bloc de PS sont observés. La morphologie du « cylindre » de PMMA variant largement de domaine à domaine (et donc la morphologie locale du bloc de PS), le diamètre des trous de contact varie lui-aussi largement d'un trou à l'autre. Ceci explique la dispersion de CD observée suite à une reconstruction de surface en UV et acide acétique. Celle-ci est due à la morphologie elle-même des copolymères, qui est dépendante du procédé d'auto-organisation utilisé. Ainsi, à faible puissance source, la vitesse de gravure du PS par le plasma de H_2 N_2 est réduite. Le masque n'est que lentement endommagé, ce qui nous rapproche de la reconstruction de surface par UV + acide acétique et donc de la dispersion de CD originelle des copolymères à blocs.

Par contre, à puissance source élevée, le flux d'ions est plus élevé, ce qui provoque un facettage rapide du sommet du masque de PS : le « chapeau » du masque en PS est rectifié, exposant ainsi la partie inférieure du masque de PS qui semble avoir une dispersion de CD inférieure à celle du sommet. Il s'agit d'une conclusion importante.

6.6.4 Facettage et réduction de la dispersion de CD

La figure 21 donne une indication de la quantité de matière à retirer ou facetter afin d'améliorer la dispersion de CD des copolymères à blocs. L'épaisseur de PS optimale qu'il est nécessaire de facetter afin d'obtenir la meilleure dispersion de CD possible est inconnue. Toutefois, on comprend que la vitesse de gravure du PS à 300 W de puissance source étant très faible (de l'ordre du nm/min), le temps de gravure de 80 secondes est insuffisant pour que le plasma de $H_2 N_2$ puisse facetter totalement le sommet du masque de PS. Le rendement de pulvérisation ainsi que la vitesse de gravure sont dépendants de l'angle selon lequel les ions bombardent le substrat. Une relation entre ces deux valeurs en fonction de l'angle a été démontrée et la vitesse de gravure maximale a été estimée à environ 2.3 fois la vitesse de gravure verticale pour un angle d'environ 50° [Ducommun 1975][Abrams 1998][Sigmund 1981]. La vitesse de gravure verticale du PS à faible puissance source se traduit donc au maximum par une vitesse de facettage environ 2 fois supérieure, ce qui reste une vitesse faible (quelques nm/min). Il est donc intéressant de travailler à puissance ICP élevée car cela permet de rectifier le masque en PS rapidement et d'obtenir ainsi une meilleure dispersion des CD. Il faut cependant veiller à ne pas détériorer outre mesure les motifs, la pulvérisation physique ayant justement tendance à arrondir les angles des structures (précisément ce que l'on exploite pour réduire la dispersion de CD). En plus d'augmenter la puissance source et donc le flux d'ions, deux autres mécanismes permettent d'augmenter la vitesse de gravure du PS et son facettage par pulvérisation : l'énergie des ions et la concentration en N_2 dans le plasma.

6.6.5 Influence de l'énergie des ions

La première méthode testée pour augmenter le facettage des structures est l'augmentation de l'énergie des ions. Dans un plasma ICP, cela est effectué en augmentant la puissance de polarisation appliquée au porte-substrat. La figure 22 montre le profil des copolymères après une exposition à un plasma de $H_2 N_2$ avec une énergie de bombardement des ions supérieure à 50 eV. Comme prédit par les rendements de pulvérisation chimique, la gravure du PS est fortement accélérée. Le facettage du PS hydrogéné devient trop rapide par rapport à la gravure du PMMA, ce qui rend délicat le contrôle des profils des motifs. De plus, en augmentant l'énergie de bombardement, la pulvérisation physique engendre des produits de gravure lourds (blocs de carbone) qui peuvent se redéposer directement au fond des motifs.

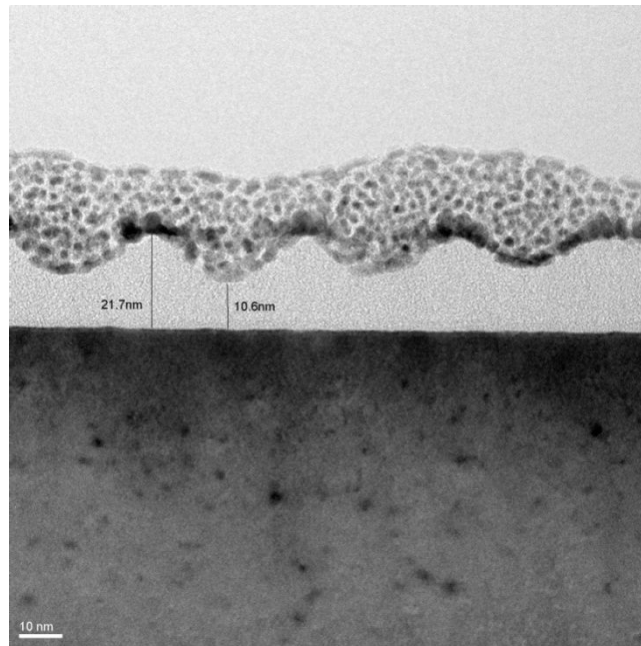


FIGURE 6.22 – Coupe TEM d'un échantillon de PS-*b*-PMMA après un plasma 200 sccm H_2 /10 sccm N_2 /40 mT/1200 W_s /75 W_b /CW/20s

L'épaisseur de la couche de neutralisation est normalement de 7 nm environ. La mesure de l'épaisseur du matériau au fond des cylindres faite par Microscopie Electronique à Transmission (TEM) donne des résultats supérieurs à 10nm. L'interprétation que nous en faisons est un re-dépôt de produits de gravures au fond des structures au fur et à mesure que le carbone des sommets est pulvérisé.

Alternativement il est aussi possible que l'énergie de bombardement élevée se traduise par une graphitisation du PMMA qui laisse des résidus au fond des trous. Dans tous les cas, une puissance de 50 W ne permet pas d'obtenir des résultats satisfaisants.

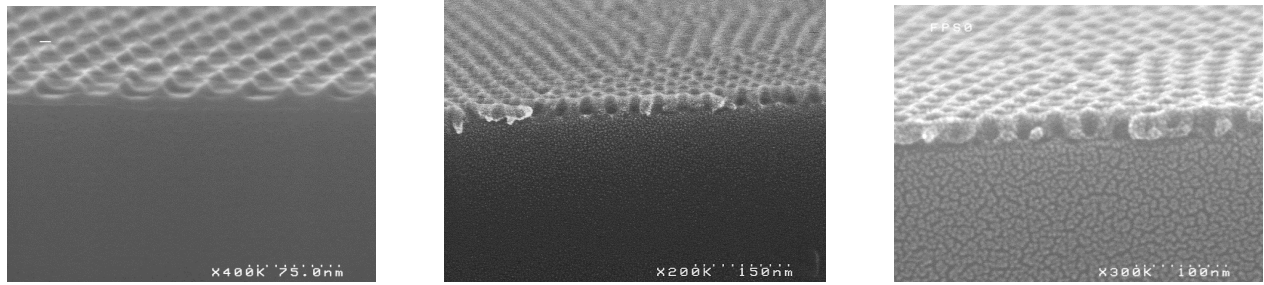


FIGURE 6.23 – Vue SEM du profil de PS-*b*-PMMA après un plasma 200 sccm H_2 /10 sccm N_2 /40 mT/1200 W_s /CW/20s utilisé avec 3 puissance bias (a) 75 W_b , (b) 25 W_b , (c) 0 W_b

La figure 23 montre l'impact de la puissance bias sur les profils de PS. A faible énergie de bombardement (puissance de polarisation appliquée au porte-substrat < 30W à 40mT), le PS ainsi que les profils sont assez bien conservés. Il est donc préférable de garder une faible énergie de bombardement pour conserver le PS et éviter trop de facetage. Tous les essais présentés dorénavant seront effectués avec une puissance de polarisation appliquée au porte-substrat nulle (figure 23c).

6.6.6 Concentration en N_2

Il est connu que pour des concentrations en N_2 allant de 0 à 30% dans les plasmas de $H_2 N_2$, la quantité de NH_3 produit dans la phase plasma augmente [Nagai 2002][Nagai 2003] et donc la quantité d'hydrogène atomique. Ceci a deux conséquences : l'augmentation des radicaux d'hydrogène accroît la vitesse de gravure du PMMA et l'augmentation du flux d'ions $N_x H_y^+$ accroît la vitesse de gravure du PS mais aussi son facetage par pulvérisation en raison de la masse élevée des ions mis en jeu. Typiquement, les vitesses de gravure de matériaux organiques augmentent d'un facteur 2 environ pour une concentration en N_2 allant de 0 à 30%. Il est possible de contrôler finement les débits des gaz et donc la vitesse de gravure de nos matériaux.

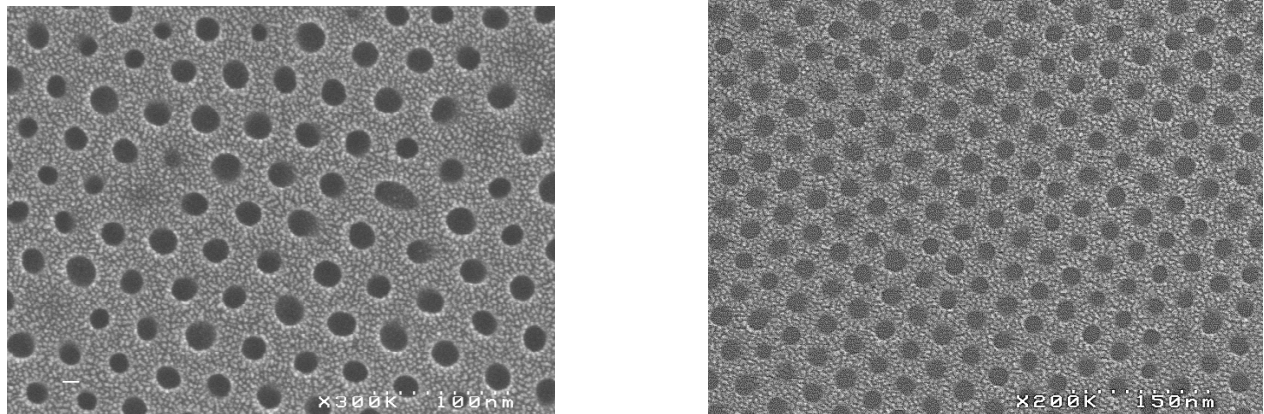


FIGURE 6.24 – Vue SEM de dessus de PS-*b*-PMMA après un plasma 200 sccm H_2 / x sccm N_2 /40 mT/1200 W_s /0 W_b /CW/20s pour 2 dilutions de N_2 : (a) 10 sccm N_2 , (b) 20 sccm N_2

Les largeurs à mi-hauteur des distributions de CD mesurées sont de $2.4 \pm 0.2 nm$ dans le cas à concentration en N_2 de 10% (180 H_2 20 N_2) contre $3.1 \pm 0.3 nm$ pour la concentration de 5% (200 H_2 10 N_2). Des optimisations plus poussées de la concentration en N_2 pourraient bien sûr être menées mais ceci valide déjà le principe que l'on souhaitait démontrer : réduire la dispersion de CD des copolymères à blocs en facettant les défauts d'organisation en haut des structures par ajustement de la concentration en N_2 dans un plasma de $H_2 N_2$.

Il est à noter que seule la dispersion de CD change, on observe toujours à une concentration de 10% en N_2 les défauts visibles à 5% de N_2 (trous voilés, peu gravés, déformés). En particulier, le cas des trous « voilés » est préoccupant car il s'agit de cylindre de PMMA n'ayant pas été gravés de la même façon que leurs voisins souvent immédiats (figure 21). La question à laquelle nous tenterons de répondre dans le prochain chapitre est celle de l'origine de ces défauts : pourquoi certains trous sont-ils voilés ? De quoi s'agit-il ?

Bibliographie

- [Abrams 1998] C.F. Abrams, Energetic ion bombardment of SiO₂ surfaces : Molecular dynamics simulations, Journal of Vacuum Science & Technology A 16, 3006 (1998)
- [Annen 1997] A. Annen, Chemical erosion of amorphous hydrogenated boron films, Appl. Phys. Lett. 71 (10), 8 September 1997
- [Arakoni 2007] R.A. Arakoni, H₂ generation in Ar/NH₃ microdischarges, J. Phys. D : Appl. Phys. 40 (2007) 2476–2490
- [Ashida 1984] K. Ashida, Thermal desorption of hydrogen, deuterium and tritium from pyrolytic graphite, Journal of Nuclear Materials 128 C 129 (1984) 792-797
- [Balden 2000] M. Balden, New weight-loss measurements of the chemical erosion yields of carbon materials under hydrogen ion bombardment, Journal of Nuclear Materials 280 (2000) 39-44
- [Biener 1994] J. Biener, Hydrogenation of amorphous C : H surfaces by thermal H (D) atoms, Surface Science 307-309 (1994) 228-234
- [Biener 1995] J. Biener, Elementary steps of the interaction surfaces with thermal H/D atoms of C : H film, Vacuum/volume 46/numbers 8-10 /pages 903 to 906/1995
- [Booth 2000] J.P. Booth, Measurements of characteristic transients of planar electrostatic probes in cold plasmas, Review of Scientific Instruments 71, 2722 (2000)
- [Braithwaite 1996] N. St. J. Braithwaite, A novel electrostatic probe method for ion flux measurements, Plasma Sources Sci. Technol. 5 (1996) 677–684
- [Brihoum 2013] M. Brihoum, Ion flux and ion distribution function measurements in synchronously pulsed inductively coupled plasmas, Journal of Vacuum Science & Technology A 31, 020604 (2013)
- [Cunge 2007] G. Cunge, Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl₂ inductively coupled plasmas : II. During silicon etching, Journal of Applied Physics 102, 093305 (2007)
- [Darnon 2014] M. Darnon, Time-resolved ion flux, electron temperature and plasma density measurements in a pulsed Ar plasma using a capacitively coupled planar probe, Plasma Sources Sci. Technol. 23 (2014) 025002 (9pp)
- [Davydova 2014] thèse d'Alexandra Davydova - MD simulation of H₂ plasma/ graphene interaction for innovative etching processes development (2014)
- [Delalande 2014] M. Delalande, Development of plasma etching processes to pattern sub-15nm features with PS-b- PMMA block copolymer masks : Application to advanced CMOS technology, Journal of Vacuum Science & Technology B 32, 051806 (2014)
- [Ducommun 1975] Ducommun, J. &al. (1975) J. Mater. Sci. 10 : pp. 52
- [Fukuda 1989] S. Fukuda, Desorption processes of hydrogen and methane from clean and metal-deposited graphite irradiated by hydrogen ions, Journal of Nuclear Materials 162-164 (1989) 997-1003

- [Guarini 2002] K. W. Guarini, Optimization of Diblock Copolymer Thin Film Self Assembly, *Adv. Mater.* 2002, 14, No. 18, September 16
- [Guarini 2002b] K. W. Guarini, Process integration of self-assembled polymer templates into silicon nanofabrication, *J. Vac. Sci. Technol. B* 20, 2788 (2002)
- [Hansen 2012] T.A.R. Hansen, Synergistic etch rates during low-energetic plasma etching of hydrogenated amorphous carbon, *J. Appl. Phys.* 112, 013302 (2012)
- [Harukawa 2013] R. Harukawa, DSA Hole Defectivity Analysis using Advanced Optical Inspection Tool, *Proc. of SPIE Vol.* 8681, 86811A (2013)
- [Hopf 2002] C. Hopf, Chemical sputtering of hydrocarbon films by low-energy Ar + ion and H atom impact, *Nucl. Fusion* 42 (2002) L27-L30
- [Hopf 2003] C. Hopf, Chemical sputtering of hydrocarbon films, *J. Appl. Phys.*, Vol. 94, No. 4, 15 August 2003
- [Horn 1994] A. Horn, H atom impact induced chemical erosion reaction at C : H film surfaces, *Chemical Physics Letters* 231 (1994) 193-198
- [Jacob 1998] W. Jacob, Surface reactions during growth and erosion of hydrocarbon films, *Thin Solid Films* 326 (1998) 1-42
- [Jacob 2005] W. Jacob, Chemical sputtering of carbon by nitrogen ions, *Appl. Phys. Lett.* 86, 204103 (2005)
- [Jamroz 2005] P. Jamroz, Spectroscopic study of the decomposition process of tetramethylsilane in the N_2-H_2 and N_2-Ar low pressure plasma, *Diamond & Related Materials* 14 (2005) 1498 - 1507
- [Joubert 1994] O. Joubert, Fluorocarbon high density plasma. V. Influence of aspect ratio on the etch rate of silicon dioxide in an electron cyclotron resonance plasma, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 12, 658 (1994)
- [Kang 2002] Z. Kang, Molecular Nitrogen Vibrational Temperature in an Inductively Coupled Plasma, *Chin. Phys. Lett.* Vol.19, No. 2 (2002) 211
- [Krasheninnikov 2002] A.V. Krasheninnikov, Sputtering of amorphous hydrogenated carbon by hyperthermal ions as studied by tight-binding molecular dynamics, *Computational Materials Science* 25 (2002) 427-434
- [Kugimiya 2006] T. Kugimiya, Ultraviolet Irradiation on Hydrogenated Amorphous Carbon Films Deposited by Atmospheric Dielectric Barrier Discharge, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (5) C282-C288 (2006)
- [Kuo 2010] M. Kuo, Influence of C_4F_8/Ar -based etching and H_2 -based remote plasma ashing processes on ultralow k materials modifications, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 28, 284 (2010)
- [Lutterloh 1994] C. Lutterloh, D(H) atom impact induced Eley-Rideal hydrogen abstraction reaction towards HD at fully hydrogenated C :H (D) film surfaces, *Surface Science* 316 (1994) L1039-L1043
- [Mathad 2003] G.S. Mathad, Thin Film Materials, Processes, and Reliability : Plasma Processing for the 100 Nm Node and Copper Interconnects with Low-k Inter-level Dielectric Films : Proceedings of the International Symposium, 2003
- [Mech 1998] B.V. Mech, Isotopic effects in hydrocarbon formation due to low-energy H^+/D^+ impact on graphite, *Journal of Nuclear Materials* 255 (1998) 153-164
- [Nagai 2002] H. Nagai, Behavior of atomic radicals and their effects on organic low dielectric constant film etching in high density N_2/H_2 and N_2/NH_3 plasmas, *J. Appl. Phys.*, Vol. 91, No. 5, 1 March 2002

- [Nagai 2003] H. Nagai, Etching organic low dielectric film in ultrahigh frequency plasma using N_2/H_2 and N_2/NH_3 gases, J. Appl. Phys., Vol. 94, No. 3, 1 August 2003
- [Nordlund 2006] K. Nordlund, Swift chemical sputtering of covalently bonded materials, Pure Appl. Chem., Vol. 78, No. 6, pp. 1203–1211, 2006.
- [Pathangi 2015] H. Pathangi, Defect mitigation and root cause studies in IMEC's 4 nm half-pitch chemo-epitaxy DSA flow, Proc. of SPIE Vol. 9423, 94230M (2015)
- [Riviere 2009] J.C. Riviere, Handbook of Surface and Interface Analysis : Methods for Problem-Solving, 2009
- [Roth 1999] J. Roth, Chemical erosion of carbon based materials in fusion devices, Journal of Nuclear Materials 266-269 (1999) 51-57
- [Roth 2006] J. Roth, Status of knowledge of chemical erosion of carbon and critical issues for extrapolation to ITER, Phys. Scr. T124 (2006) 37–43
- [Salonen 2001] E. Salonen, Swift chemical sputtering of amorphous hydrogenated carbon, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 63, 195415 (2001)
- [Salonen 2004] E. Salonen, Overview of the Atomistic Modeling of the Chemical Erosion of Carbon, Physica Scripta. Vol. T111, 133–137, 2004
- [Schlüter 2008] M. Schlüter, Chemical sputtering of carbon by combined exposure to nitrogen ions and atomic hydrogen, New Journal of Physics 10 (2008) 053037 (17pp)
- [Schwarz-Selinger 2007] T. Schwarz-Selinger, Growth and erosion of amorphous carbon (a-C :H) films by low-temperature laboratory plasmas containing H and N mixtures, J. Nucl. Mater. 363–365 (2007) 174–178
- [Seino 2013] Y. Seino, Contact hole shrink process using graphoepitaxial directed self-assembly lithography, J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS 12(3), 033011 (Jul–Sep 2013)
- [Sigmund 1981] P. Sigmund, 2. Sputtering by Ion Bombardment : Theoretical Concepts, 1981
- [Starke 2005] P. Starke, Investigations of chemical erosion of carbon materials in hydrogen and deuterium low pressure plasmas, Journal of Nuclear Materials 337–339 (2005) 1005–1009
- [Vietzke 1982] E. Vietzke, Hydrocarbon formation in the reaction of atomic hydrogen with pyrolytic graphite and the synergistic effect of argon ion bombardment, Journal of Nuclear Materials 111 & 112 (1982) 763-768
- [Vietzke 1987] E. Vietzke, Chemical erosion of amorphous hydrogenated carbon films by atomic and energetic hydrogen, Journal of Nuclear Materials 145-147 (1987) 443-447
- [Vietzke 2002] E. Vietzke, Surface Effects on Hydrogen Release in the Plasma Edge, Contrib. Plasma Phys. 42 (2002) 6-7, 590–595
- [Von Keudell 1994] A. von Keudell, A combined plasma-surface model for the deposition of C :H films from a methane plasma, Journal of Applied Physics 75, 7718 (1994)
- [Von Keudell 1996] A. von Keudell, Growth and erosion of hydrocarbon films investigated by in situ ellipsometry, J. Appl. Phys. 79 (2), 15 January 1996
- [Winters 1992] H.F. Winters, Surface science aspects of etching reactions, Surface Science Reports 14 (1992) 161-269
- [Xu 2003] T. Xu, Block Copolymer Surface Reconstruction : A Reversible Route to Nanoporous Films, Adv. Funct. Mater. 2003, 13, No. 9, September

Chapitre 7

Défauts

Un nombre important de cylindres de PMMA dont la gravure est sensiblement plus lente que la moyenne est apparu lors du développement d'un procédé de retrait du PMMA par plasma (figure 1). Dans un premier temps, nous allons développer une méthode afin d'estimer très rapidement la densité de ces défauts. Ensuite, nous nous intéresserons à la composition et à la structure de ces derniers.

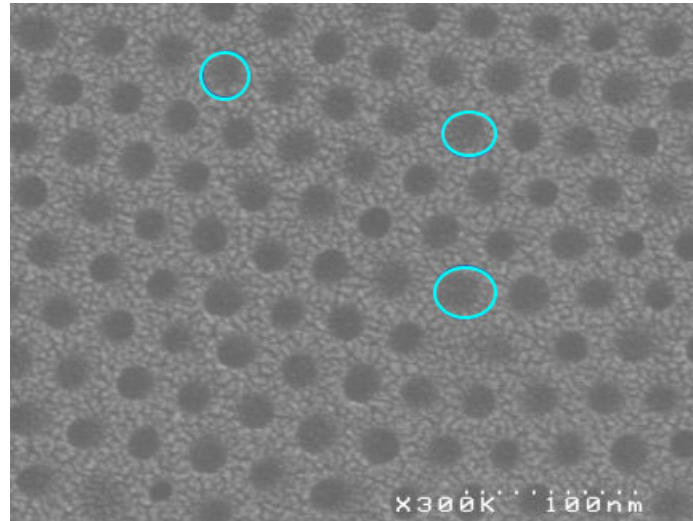


FIGURE 7.1 – Observation SEM de défauts suite à un retrait du PMMA par plasma à base de H_2N_2 .

7.1 Comment estimer rapidement la densité de défauts

7.1.1 Stratégie pour l'étude des défauts

Les informations apportées par TEM étant très locales, toute étude statistique requiert une lente observation d'un très grand nombre de zones, s'ajoutant ainsi à la durée déjà très longue de préparation de l'échantillon par FIB. Une technique plus efficace pour déterminer les effectifs et les emplacements des défauts est nécessaire. Les copolymères à blocs sont déposés sur une couche de neutralisation d'environ 6 à 7 nm adhérente à un substrat en Silicium. En sélectionnant une chimie de plasma capable de graver à la fois cette couche de neutralisation et le Silicium, les domaines où le PMMA aura été entièrement gravé laisseront une marque dans le Silicium. La gravure étant retardée pour les cylindres défectueux, aucune marque ne sera laissée à ces endroits (fig.2). Une fois cette étape terminée, un plasma d'oxygène permet de retirer la couche de copolymères restante et de dévoiler les empreintes laissées par le plasma dans le Silicium. Ainsi, deux étapes de gravure et une simple observation SEM permettent d'établir une cartographie des défauts induits par l'auto-organisation.

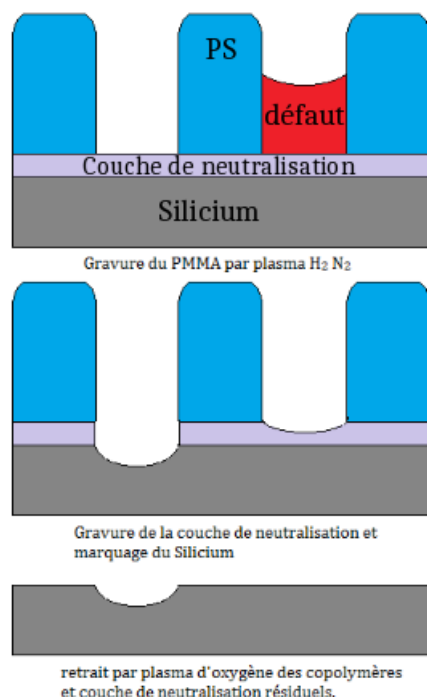
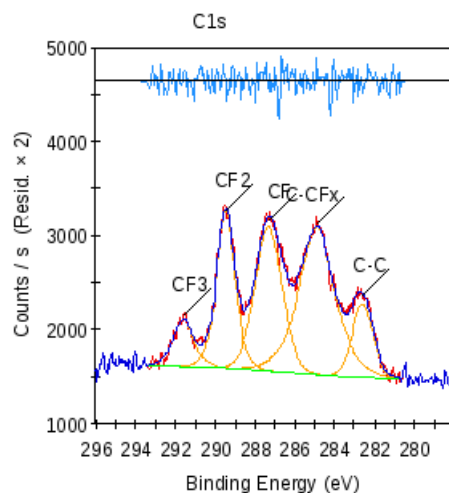


FIGURE 7.2 – Principe utilisé pour l'étude de la défectivité

7.1.2 Ouverture de la couche de neutralisation par plasma fluorocarboné

Le retrait du PMMA par plasma de H_2N_2 a pour conséquence d'hydrogéner le polystyrène, ce qui réduit considérablement la résistance à la gravure du masque. Ainsi, les plasmas basés sur des chimies à base d' O_2 pour graver la couche de neutralisation consomment une épaisseur de masque bien trop importante. Les plasmas fluorocarbonés présentent l'avantage de graver le PS essentiellement par bombardement ionique et de former une fine couche de polymères C_xF_y principalement en haut des motifs (figure 3). Le spectre XPS ne permet cependant pas de déterminer s'il s'agit d'un dépôt ou bien d'une formation dans le volume de PS.

FIGURE 7.3 – Spectre XPS du PS-b-PMMA après un plasma CF_4 pour la gravure de la couche de neutralisation, mise en évidence de polymères C_xF_y dans le PS.

L'utilisation de plasma fluorocarbonés sur un masque carboné (le PS) n'est pas sans complications bien sûr. Le bombardement ionique entraîne une graphitisation du masque et des striations. Ces dernières peuvent s'avérer problématiques pour le transfert des motifs qui doit être le plus fidèle possible. A contrario, une énergie de bombardement ionique suffisamment élevée est indispensable pour que le régime de gravure ionique domine celui du dépôt. Dans les plasma CF_x , les ions contribuent au dépôt d'espèces fluorocarbonées (plusieurs articles montrent qu'en absence d'ions aucun dépôt n'a lieu [Oehrlein 2011]). Par ailleurs, par analogie avec le cas bien connu [Oehrlein 2011] des résines photosensible, l'implantation dans la résine de CF_x forme une couche dense, source de stress et responsable de la formation des striations. La figure 4 à droite montre les striations obtenues avec un plasma de CF_4 pur à énergie de bombardement élevée (200 eV). La figure 4 à gauche montre qu'avec de telles conditions, le substrat en Silicium a bien été gravé par le plasma de CF_4 .

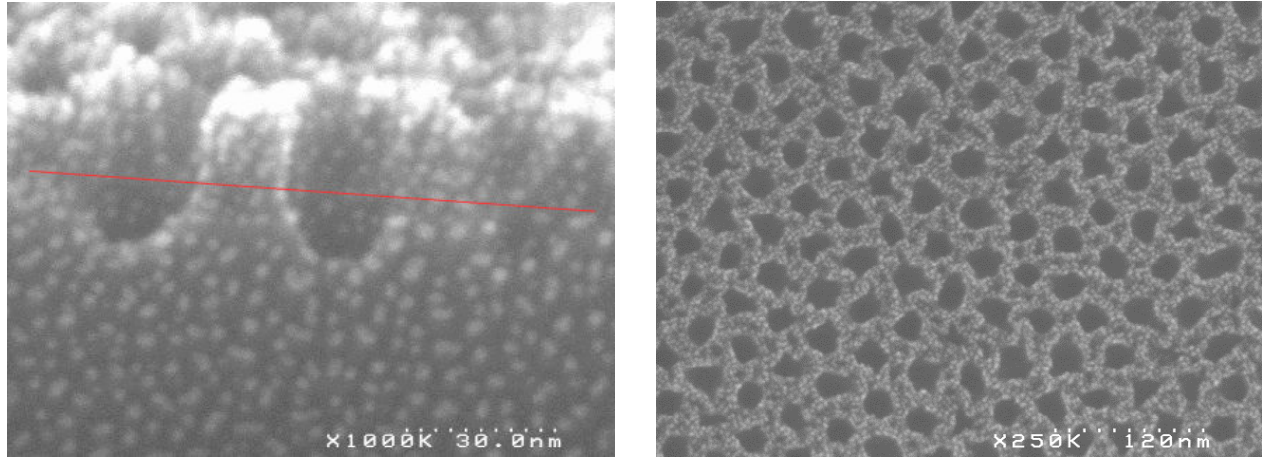


FIGURE 7.4 – Vue SEM (gauche) du profil, (droite) de dessus du PS-*b*-PMMA après un plasma 70 CF_4 5 mT 1000 W_s 150 W_b CW 8 sec

Un plasma d'oxygène 100 O_2 10 mT 800 W_s 0 W_b CW d'une durée de 30 secondes permet de graver tous les polymères et de révéler le substrat en Silicium. Dans un premier temps, ceci permet de vérifier que les striations induites par le plasma de CF_4 utilisé pour graver la couche de neutralisation n'ont pas été transférées au substrat. Les figures 5a.b.c. montrent la surface du substrat de Silicium après 5, 10 et 15 secondes de plasma de 70 CF_4 5 mT 1000 W_s 150 W_b CW.

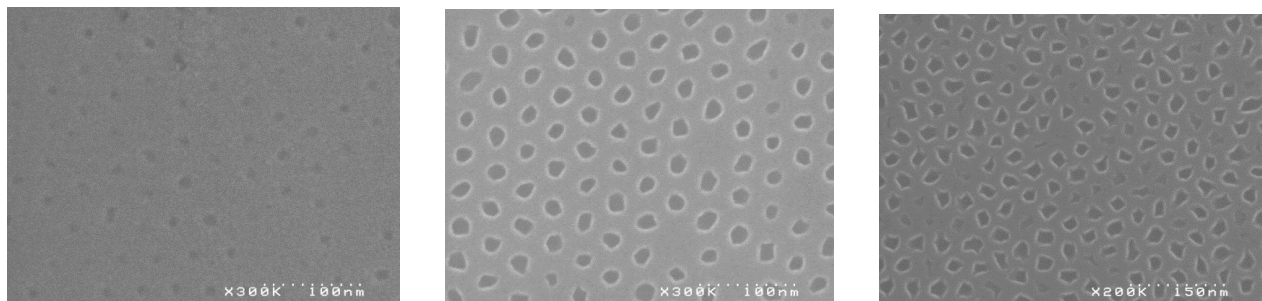


FIGURE 7.5 – Vue SEM de dessus du PS-*b*-PMMA après un plasma 70 CF_4 5 mT 1000 W_s 150 W_b CW (a) 5 sec, (b) 10 sec, (c) 15 sec

Pour des plasmas très courts, la Fig.5 montre, que les striations induites par le plasma de CF_4 utilisé pour graver la couche de neutralisation n'ont pas été transférées au substrat sans doute car elles sont localisées en haut du masque. Les striations commencent à être transférées après une dizaine de secondes de plasma de CF_4 dans ces conditions. On voit cependant sur la figure 5a. que la couche de neutralisation est gravée

en moins de 5 secondes pour les trous non défectueux. Il est possible de réduire les striations en diminuant l'énergie de bombardement ionique tout en continuant de marquer le Silicium avec très peu de striations comme le montre la figure 6 où la puissance bias a été réduite à 50 W :

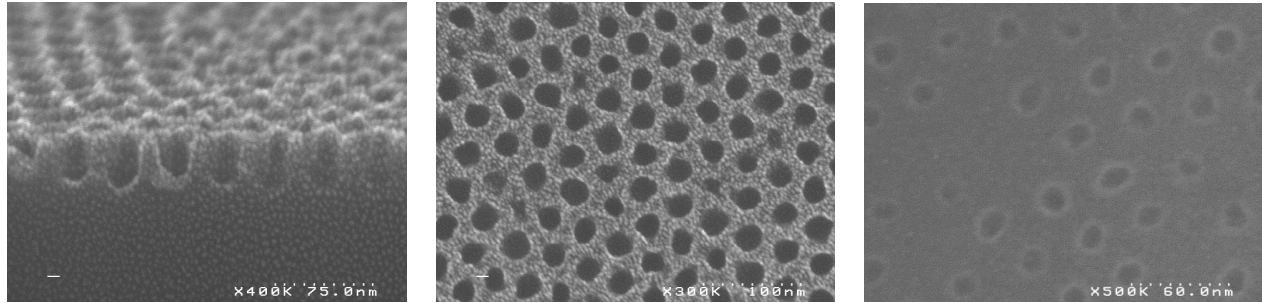


FIGURE 7.6 – Vue SEM (a) du profil, (b) de dessus du PS-*b*-PMMA après un plasma $70 CF_4$ $5 mT$ $1000 W_s$ $50 W_b$ CW 10 sec.

Les figures 5 et 6 montrent que la durée du plasma définit également le nombre de marques laissées dans le Silicium : un temps suffisant permet de compenser les retards de gravure des cylindres défectueux. De plus, ces retards varient de domaine de PMMA à domaine de PMMA ce qui complique encore la détermination du temps de gravure de la couche de neutralisation adéquat. Le compromis que nous avons choisi est le suivant : dans un cas pratique de gravure de couche de neutralisation pour un transfert dans un masque dur, un délai supplémentaire (sur-gravure ou overetch) est toujours accordé pour que les bords des motifs soient correctement transférés et que ces derniers aient les bonnes dimensions. Le critère utilisé pour déterminer la sur-gravure est généralement la fidélité des motifs ; nous allons appliquer ce même critère pour discriminer les domaines de PMMA que nous considérerons défectueux ou non : à conditions fixées, le temps de gravure idéal est celui à partir duquel les dimensions de la majorité des motifs dans le Silicium sont semblables à celles d'origine soit environ 10 secondes pour les conditions de la figure 6.

7.1.3 Estimation de la densité de défauts

Il est possible d'améliorer le contraste entre zones défectueuses et non- défectueuses en finissant la gravure du Silicium par plasma synchronisé pulsé (chapitre transfert masque dur) une fois la couche de neutralisation ouverte. Ce dernier permet en effet de graver plus profondément le silicium en limitant les striations (fig.7)

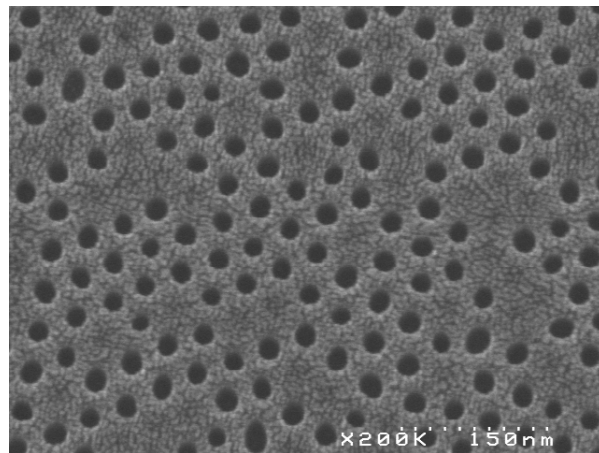


FIGURE 7.7 – Vue SEM de dessus du Silicium après un plasma $70 CF_4$ $5 mT$ $1000 W_s$ $50 W_b$ CW 10 sec et une gravure par plasma de HBr/O_2 synchronisé pulsé, les polymères sont retirés par plasma de O_2 .

Comme présenté dans le chapitre 4, il est possible d'estimer grossièrement le nombre de trous non transférés soit ici environ 30%. Il est intéressant de le comparer au taux de défauts (trous partiellement fermés) pour une reconstruction de surface par bain d'acide acétique d'un échantillon ayant vu le même procédé d'auto-organisation :

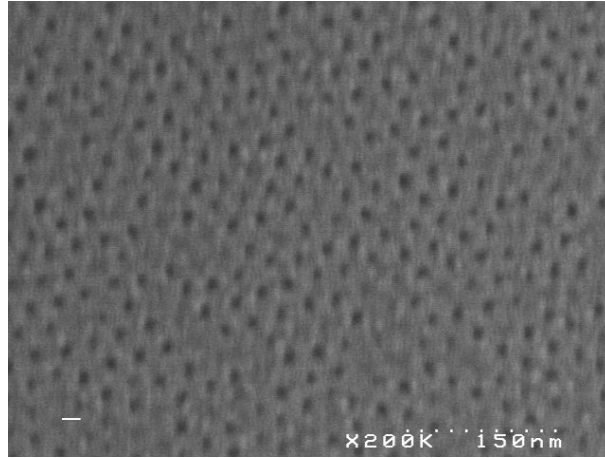


FIGURE 7.8 – Vue SEM de dessus de PS-*b*-PMMA après un bain d'acide acétique

La difficulté ici vient du critère de distinction entre les trous défectueux ou non. Connaissant le diamètre moyen des copolymères utilisés ainsi que la dispersion de CD attendue pour des copolymères avec un temps de recuit défini, la différence entre la gaussienne théorique et la distribution des diamètres mesurée sur la figure 8 permet une estimation grossière des effectifs de trous de diamètres « anormaux ». On retrouve alors une densité de trous « défectueux » d'environ 30%. Bien entendu, ces résultats sont beaucoup trop approximatifs pour servir à une quelconque démonstration, mais ils pourraient inciter à rechercher une possible origine commune entre les trous voilés observés après gravure du PMMA par plasma et ceux observés après une reconstruction de surface par acide acétique.

7.2 Détermination de la nature des défauts

7.2.1 Nature des défauts

La question du matériau dans les cylindres présentant une résistance anormale à la gravure se pose : ce qui ralentit la gravure de ces trous est-il du PS ? Les dimensions des zones à étudier sont tellement faibles qu'il n'est pas possible de le savoir via une étude matériau du type spectroscopie par rayon X ou MIR. En revanche, les matériaux réagissent différemment selon les chimies de plasma ; ainsi, exposer du PS-*b*-PMMA ayant été gravé par un plasma de H_2N_2 (révélant ces défauts) à une chimie différente (comme de l'oxygène) permettrait de discriminer si le matériau à l'origine des défauts est du PS ou non. Après que le PMMA ait été gravé par plasma de H_2N_2 , les copolymères sont exposés à un plasma à base d'oxygène : 90 Ar 10 O_2 10 mT 0 W_s 150 W_b CW pendant 4 secondes (figure 9). Un tel plasma grave environ 2 fois plus vite le PMMA que le PS avec des vitesses de gravure supérieures à 100nm/min (ce qui explique le faible temps de gravure). Si les défauts ne sont pas du PS, ces derniers ne devraient plus être visibles au SEM car gravés plus vite que le masque de PS. S'il s'agit de PS, il ne devrait pas y avoir de différence pour les cylindres affectés (aux effets d'écrantage près car les défauts sont au fond d'un trou et sont donc moins exposés au plasma que le masque à cause des effets d'ARDE).

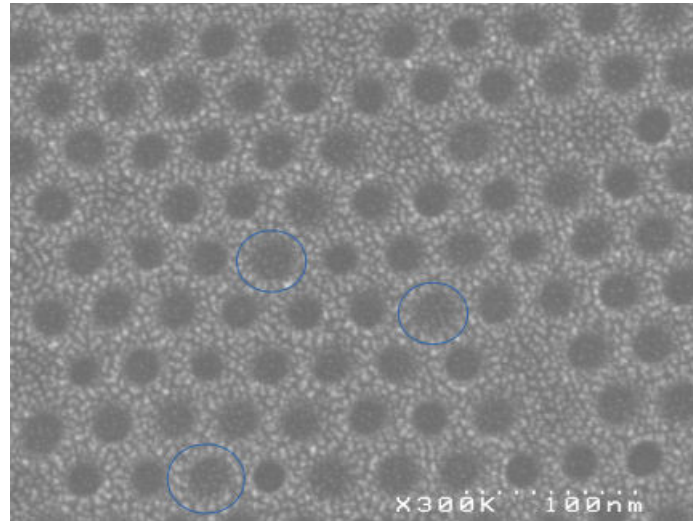


FIGURE 7.9 – Vue SEM de dessus de PS-*b*-PMMA après plasma de H_2N_2 et Ar/O_2

Le résultat de cette expérience (Fig.9) montre que l'on retrouve des trous voilés, ce qui signifie que ces trous font moins de 10 nm de profondeur (sensibilité du SEM) et donc que les défauts présents à ces endroits ont été gravés à une vitesse très proche de celle du polystyrène constituant le masque. Les cylindres de PMMA peuvent donc contenir des résidus de PS, ce qui bloque leur gravure dans les plasmas de H_2N_2 , ces derniers ayant été sélectionnés justement pour leur sélectivité vis-à-vis du PS. Pour éventuellement les traiter par plasma, il est nécessaire de savoir si les résidus de PS ne forment qu'une barrière temporaire dans la gravure du cylindre ou s'ils occupent la plus grande partie du volume.

7.2.2 Structure des défauts

Une augmentation du temps de gravure par un plasma de H_2N_2 permet de vérifier si le polystyrène contenu dans certains cylindres de PMMA n'est qu'une barrière au plasma et recouvre du PMMA ou non. Si le PS est au-dessus ou au milieu du PMMA, la gravure progressive du premier devrait peu à peu découvrir le PMMA, formant ainsi un trou de diamètre inférieur à celui du cylindre initial (figure 11). Si le résidu de PS occupe toute la partie inférieure du cylindre, alors rien n'apparaîtra à cet endroit. Un échantillon de PS-*b*-PMMA est exposé pendant 100 secondes au plasma suivant : $180 H_2$ $20 N_2$ $40 mT$ $1200 W_s$ $0 W_b$ CW . L'objectif est ici d'affiner le masque de PS à une épaisseur inférieure à 10nm. La figure 10 présente le résultat de cette expérience.

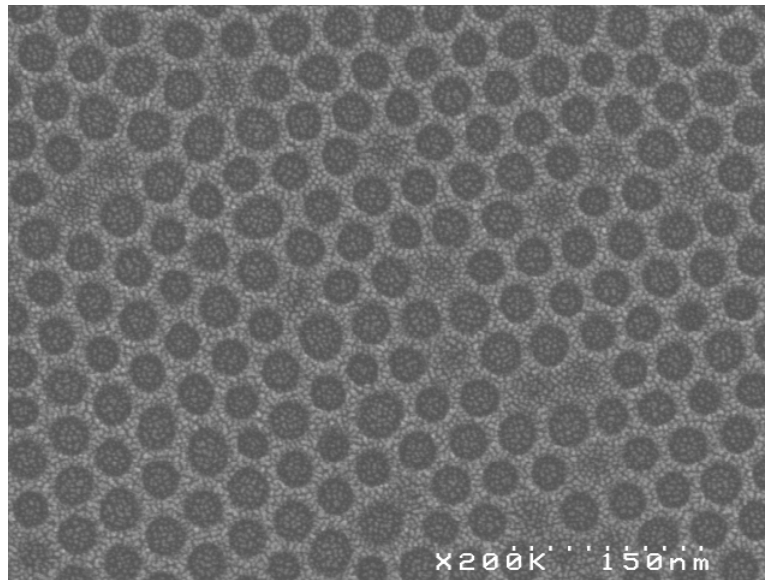


FIGURE 7.10 – Vue SEM de dessus de PS-*b*-PMMA après 100 secondes de plasma de H_2N_2

14% des cylindres restent fermés contre 32% précédemment. La différence est comblée par d'autres cylindres montrant un diamètre notablement plus petit que la moyenne. Enfin, tous les cylindres fermés sont clairement visibles par une différence de contraste entre leurs centres et leurs bords, ce qui se traduit par une différence d'épaisseur et donc que ces cylindres défectueux contenaient bien du PS et pas exclusivement du PMMA. La figure 11 résume tous les cas de figure discutés.

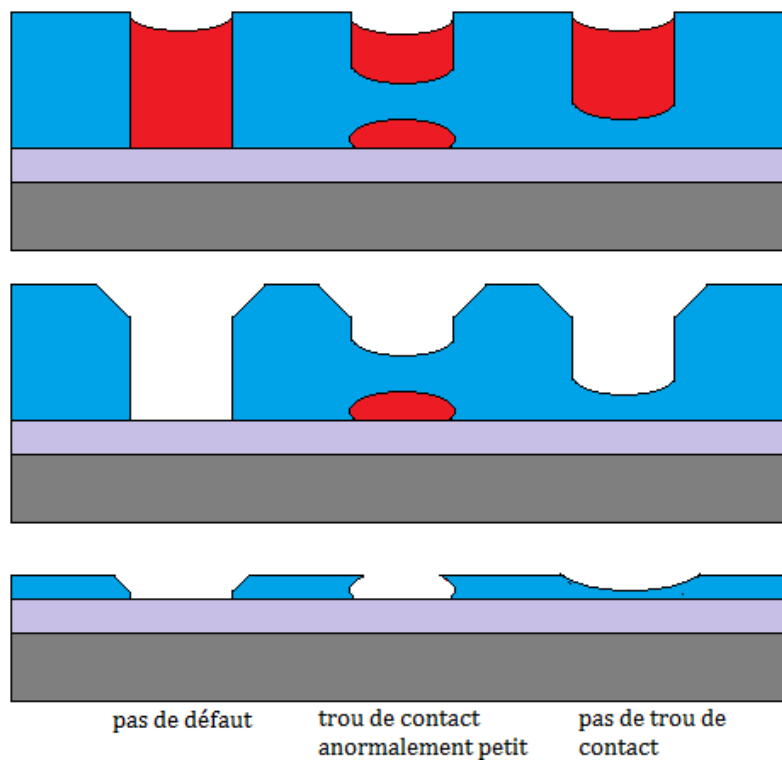


FIGURE 7.11 – Schématisation des défauts à l'origine de trous « voilés » : (à gauche) pas de défaut, (au milieu) défaut de PS à mi-cylindre de PMMA, (à droite) défaut de PS au fond

7.2.3 Recherche de l'origine des défauts

Un certain nombres d'études sur la défectivité du PS-*b*-PMMA existent dans la littérature [Chevalier 2013][Pathengi 2015], toutefois elles portent toutes sur un type de défectivité qui affecte peu la gravure (défaut de coordinance de cylindres, ponts entre les différents domaines pour des copolymères en géométrie lamellaire). Les défauts tels que présentés dans cette thèse sont encore très peu traités (voire pas du tout) dans la littérature. A titre d'information, parmi les paramètres présentés comme ayant une influence sur la quantité de défauts (hors résidus de PS) observés après reconstruction de surface du film de copolymères à blocs par acide acétique figurent [Chevalier 2013] :

- La concentration de PS dans la composition de la couche de neutralisation.
- L'épaisseur du film de copolymères à blocs.
- La température de recuit par rapport à la température de transition vitreuse (T_G au-delà de laquelle le PS et le PMMA deviennent miscibles l'un dans l'autre).

Il est malheureusement impossible d'étendre ces conclusions aux défauts que nous rencontrons. Ces trois points constituent néanmoins d'excellentes pistes de recherche. D'autres explications mériteraient également investigation à savoir :

- le film est dans un état légèrement hors-équilibre thermodynamique même après recuit, ce qui d'un point de vue théorique a un impact sur la défectivité [Takahashi 2012] ;
- il n'est pas évident que les énergies de surface des deux blocs du copolymère soient strictement identiques à la température de recuit, menant ainsi à une très légère affinité de l'air pour une phase en particulier. Afin de maximiser la surface de contact avec l'air, la phase concernée va avoir tendance à recouvrir le dessus des motifs exposé à ce dernier.

Conclusion

Une méthode permettant d'étudier très facilement les défauts du PS-*b*-PMMA a été développée. La défectivité observée (motifs non transférés) provient de résidus de PS au sein du domaine de PMMA. Ces résidus de PS sont soit sous-jacent au PMMA, ce qui empêche tout transfert de motif satisfaisant, soit introduisent un simple retard dans la gravure, ce qui peut résulter soit en un transfert échoué, soit en un transfert avec des dimensions très éloignées de la moyenne. Pour parvenir à s'affranchir de ces défauts provenant du procédé d'auto-organisation des copolymères à blocs par la gravure plasma, des chimies à faible sélectivité entre le PS et le PMMA sont nécessaires. Dans le cas d'une chimie à très haute sélectivité, un cylindre non défectueux une fois tout le PMMA gravé va voir la vitesse de gravure latérale du PS augmenter par effet de loading. En effet, les espèces consommées par la gravure du PMMA seront de nouveau disponibles pour la gravure du PS, et tout délai dans la gravure du PMMA dans un cylindre résultera donc en une différence de gravure latérale en fin de procédé et donc une dispersion de CD similaire à celle observée sur la figure 10. Il faut donc minimiser les retards de gravure induits par ces résidus de PS et des plasmas à faible sélectivité permettent cela. Le problème évident des plasmas à faible sélectivité est leur consommation élevée de masque de PS, consommation d'autant plus élevée que la quantité de PMMA à graver est importante. Ainsi, réduire la quantité de PMMA à graver avant toute exposition plasma permettrait l'utilisation de ces chimies et donc de réduire l'impact des résidus de PS. La reconstruction de surface par acide acétique permet cela et c'est l'objet du prochain chapitre.

Bibliographie

- [Chevalier 2013] X. Chevalier, Scaling-down lithographic dimensions with block-copolymer materials : 10nm- sized features with PS-*b*-PMMA, Proc. of SPIE Vol. 8680, 868006 (2013)
- [Oehrlein 2011] G.S. Oehrlein, Plasma-polymer interactions : A review of progress in understanding polymer resist mask durability during plasma etching for nanoscale fabrication, J. Vac. Sci. Technol. B 29 (1), Jan/Feb 2011
- [Pathangi 2015] H. Pathangi, Defect mitigation and root cause studies in IMEC's 4 nm half- pitch chemo-epitaxy DSA flow, Proc. of SPIE Vol. 9423, 94230M (2015)
- [Takahashi 2012] H. Takahashi, Defectivity in Laterally Confined Lamella-Forming Diblock Copolymers : Thermodynamic and Kinetic Aspects, Macromolecules, 45, 6253–6265 (2012)
- [Yi 2012] H. Yi, Flexible Control of Block Copolymer Directed Self- Assembly using Small, Topographical Templates : Potential Lithography Solution for Integrated Circuit Contact Hole Patterning, Adv. Mater. 2012, 24, 3107–3114 (2012)

Chapitre 8

Combinaison de l'acide acétique et des plasmas pulsés

Tout ce qui a été appris sur le PS-*b*-PMMA et ses défauts lors du développement d'un procédé de retrait du PMMA par gravure sèche peut maintenant être appliqué au cas de la reconstruction de surface par acide acétique. Les raisons pour lesquelles l'approche par acide acétique ne convient pas à elle seule ont été brièvement expliquées dans le chapitre 5 (Etat de l'art) et en début de chapitre 6 – gravure du PS-*b*-PMMA. Une description plus poussée de ces limitations va être faite dans ce chapitre dédié. Dans ce même chapitre 6, en dehors du développement d'un procédé de gravure du PS-*b*-PMMA, deux importantes observations ont été faites :

- La morphologie du sommet du masque de PS dicte la dispersion de CD obtenue. Une nette amélioration de cette dernière est possible en facetant le sommet des motifs.
- Le PS-*b*-PMMA présente des défauts inhérents au procédé d'auto-organisation, observés aussi bien après un retrait par plasma du PMMA qu'après un bain d'acide acétique.

Le chapitre 7 montre que ces défauts sont formés de résidus de PS, de facto résistants au plasma utilisé pour retirer le PMMA et propose une méthode pour révéler efficacement ces résidus par transfert dans le substrat de Si et observation SEM après retrait complet de la couche de polymères par plasma d'oxygène. Ce chapitre 8 va dans un premier temps détailler les problèmes rencontrés avec l'approche traditionnelle (reconstruction de surface par acide acétique après exposition UV éventuelle puis ouverture de la couche de neutralisation par plasma à base de Ar/O_2). Dans un second temps une autre approche toujours basée sur l'acide acétique sera proposée pour simultanément graver les résidus de PMMA (remontés en surface), les résidus de PS (dus au temps de recuit fini), facetter le haut des motifs (pour améliorer la dispersion de CD) et enfin graver la couche de neutralisation en une seule étape d'exposition au plasma.

Pour toutes les études à venir et compte tenu de l'aide à la gravure apportée par l'acide acétique, la période des copolymères à blocs utilisés sera plus agressive (26nm au lieu de 35 nm). Ceux-ci seront déposés sur un double masque dur de Si-ARC (~30 nm d'épaisseur) et de SOC (carbone amorphe, environ ~90nm), le tout sur un substrat en Silicium. L'épaisseur du masque de copolymères à blocs est d'environ 55 nm.

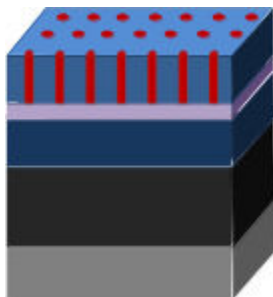


FIGURE 8.1 – Représentation schématique des échantillons de PS-*b*-PMMA utilisés.

8.1 Acide acétique et plasma d'oxygène : les limites

L'acide acétique a plusieurs limitations dont un certain nombre auxquelles il est possible de remédier par une exposition UV au préalable. En l'absence d'une telle source UV, c'est à la gravure de mitiger ces problèmes.

8.1.1 Résidus de PMMA et de PS et microloading

L'acide acétique est un solvant du PMMA mais pas du PS, il présente donc l'avantage de ne pas modifier chimiquement les matériaux. Les chaînes de PMMA migrent vers la surface le long de l'interface avec le PS [Xu 2003].

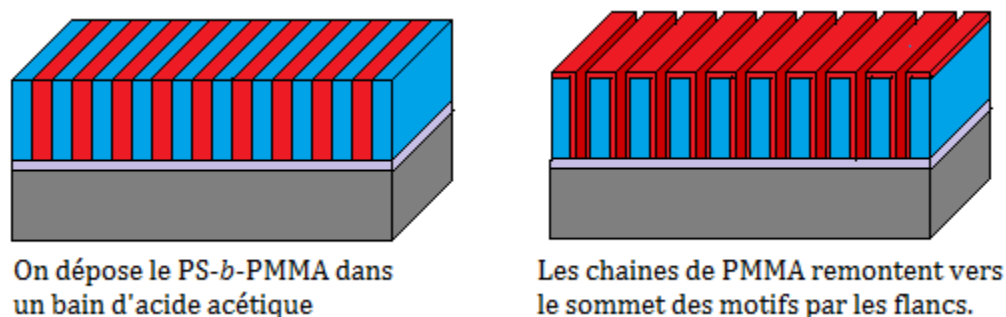


FIGURE 8.2 – Principe de la reconstruction de surface par acide acétique (le cas lamellaire a été choisi uniquement parce qu'il est plus facile à représenter)

L'acide acétique n'ayant pas d'action chimique, les liaisons covalentes entre les blocs de PMMA et les blocs de PS ne sont pas rompues, empêchant de ce fait le retrait complet du PMMA.

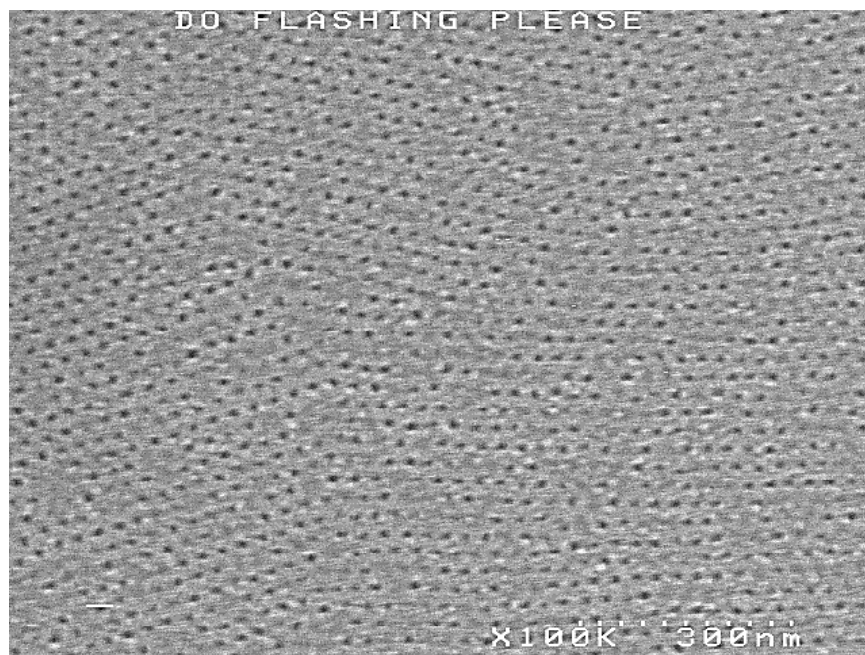


FIGURE 8.3 – Observation SEM de PS-*b*-PMMA après reconstruction de surface par acide acétique

La figure 3 montre certains trous toujours voilés après rinçage par acide acétique : la migration du PMMA vers la surface est loin d'être homogène d'un trou à l'autre. La difficulté d'un point de vue gravure vient de là : comment retirer ces résidus sans prendre trop de retard dans la gravure par rapport aux domaines ne présentant pas ces résidus ? Les chimies de plasma à base d'oxygène telle que Ar/O_2 ne proposent que de faibles sélectivités entre le PS et le PMMA (inférieures à 2). La figure 4 présente une vue schématisée des problèmes rencontrés suite à un traitement par acide acétique.

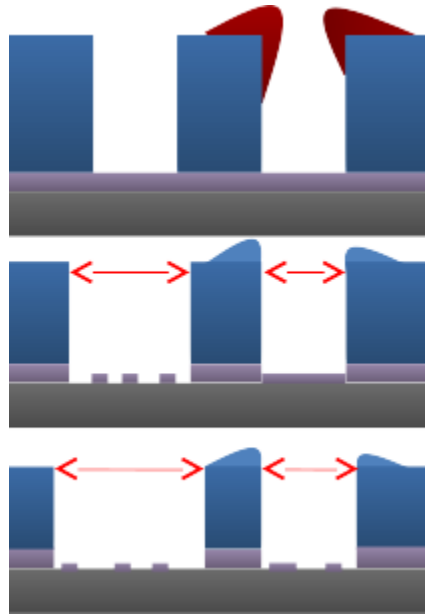


FIGURE 8.4 – Schéma simplifié décrivant l'impact des résidus issus d'un traitement par acide acétique sur la gravure de la couche de neutralisation.

Etape 1 :

Considérons le cas de deux trous de contact, l'un est dénué de tout résidu tandis que l'autre est voilé à son sommet, peu importe pour le moment la nature des résidus (PS ou PMMA). Ils vont être exposés à un plasma avec une chimie oxygénée pour graver le brush, soit très réactive avec le carbone du masque.

Etape 2 :

Au début de l'étape 2, la couche de neutralisation va être très rapidement gravée par l'oxygène du plasma dans le motif qui n'est pas contaminé par le PMMA. Il se produit alors un phénomène de « microloading » : la gravure verticale du brush consomme fortement les atomes O disponible dans le trou, ce qui limite la quantité d'oxygène disponible pour graver latéralement le PS. Par conséquent, dès que la couche de neutralisation est entièrement gravée, la gravure latérale accélère car il y a alors une plus grande quantité d'oxygène disponible. Donc dès les premiers instants du plasma, le CD du trou de gauche sur la Fig.4 va augmenter. Pendant ce temps dans le trou voilé par les résidus, très peu d'espèces peuvent pénétrer dans le trou d'une part car son facteur d'aspect est élevé (partiellement bouché) et d'autre part car les résidus de PMMA au sommet sont en cours de gravure et consomment donc l'oxygène disponible. C'est ainsi qu'au moment où la couche de neutralisation a fini d'être gravée dans le trou sans résidu (fin de l'étape 2), la gravure de cette couche ainsi que la gravure latérale du masque dans le trou voilé est à peine commencée, retardée par la gravure des résidus situés en haut du masque. La dispersion en CD des trous voilé et non voilés augmente donc à ce moment puisque leur vitesse de gravure latérale dépend de la quantité de résidus.

Etape 3 :

L'étape 3 représente le temps supplémentaire de surgravure nécessaire pour terminer la gravure de la couche de neutralisation au fond des cylindres voilés. A ce moment la vitesse de gravure latérale des trous de PS dépend de la quantité de résidus de brush restante au fond du trou considéré : la dispersion de CD augmente encore un peu jusqu'à ce que le brush soit totalement éliminé de tous les trous.

Il en ressort deux problèmes majeurs liés à l'acide acétique et les plasmas d' O_2 :

- La différence de vitesse de gravure latérale engendre une dispersion de CD supplémentaire.
- La très grande réactivité chimique de l'oxygène avec le PS engendre un agrandissement important du diamètre des cylindres qui est d'autant plus catastrophique qu'il faut utiliser un temps de surgravure significatif.

Pour mettre en évidence le phénomène de microloading, la surface d'un échantillon de PS-*b*-PMMA a été reconstruite par acide acétique avant de graver la couche de neutralisation dans les conditions suivantes : 90 sccm Ar 10 sccm O₂ 10 mT 220W_s 10 W_b CW pendant 7 secondes. La couche sous-jacente (SiO₂ dans ce cas particulier) a ensuite été gravée avant de retirer le masque de copolymères par plasma d'oxygène (fig.5)[Delalande 2014].

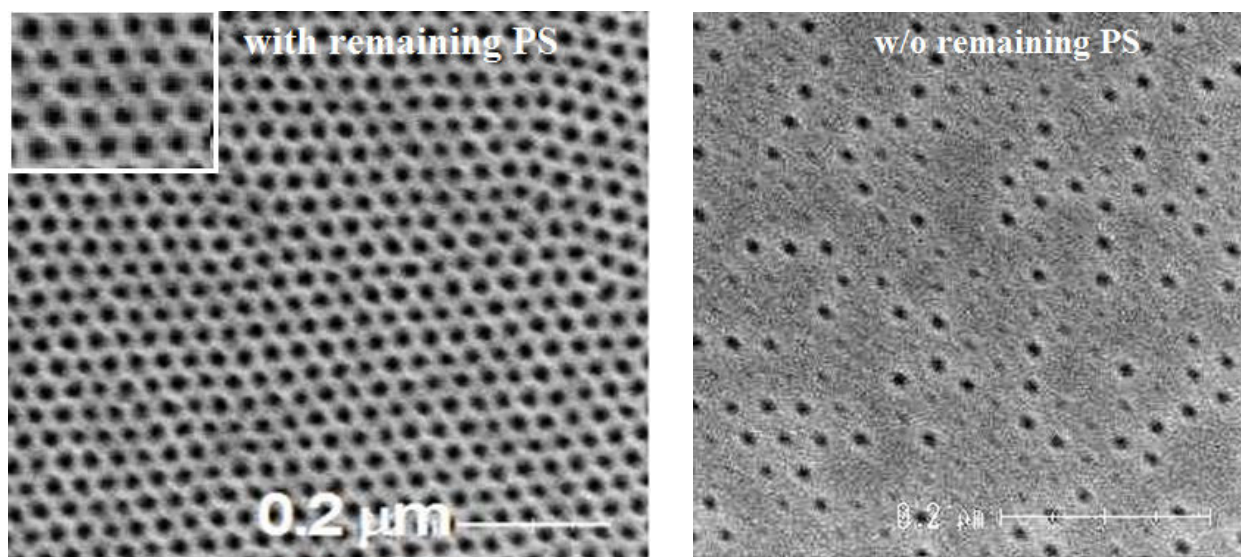


FIGURE 8.5 – Observation SEM de PS-*b*-PMMA après acide acétique et plasma d'Ar/O₂.

On voit clairement que tous les motifs ne sont pas transférés et que leur taille varie énormément d'un cylindre à l'autre. Il existe bien un retard de gravure dans certains cylindres. Par ailleurs le CD des cylindres transférés est très supérieur à ce qu'il devrait être du fait de leur gravure latérale. Pour exploiter une reconstruction de surface par acide acétique il faudrait donc être capable de graver très rapidement les résidus au sommet du masque et aussi de trouver un moyen de freiner la gravure latérale du PS par les atomes O. Dans le domaine des résines photosensibles, des techniques de renforcement par plasma des résines ont été mises au point ; discutons de leur éventuelle application aux copolymères à bloc.

8.1.2 Les techniques de cure

Les techniques de « cure » ont pour rôle de durcir une résine photosensible pour augmenter sa résistance à la gravure et elles permettent aussi de réduire la rugosité de bord de ligne [Pargon 2011][Tiron 2011]. Elles se basent généralement sur des expositions à des plasmas de HBr ou H₂. Le but n'est pas ici de faire une revue des techniques de cure ni une explication de leurs mécanismes, un tel travail est déjà disponible dans la littérature [Oehrlein 2011][Nest 2009]. Retenons simplement que ce sont les photons VUV (de longueur d'onde < 200 nm) qui induisent de profondes modifications chimiques dans les polymères les rendant ainsi plus résistants aux plasmas. D'un point de vue strictement théorique, l'intérêt des techniques de cure pour les copolymères à blocs serait d'augmenter la résistance du PS à l'oxygène du plasma utilisé pour graver la couche de neutralisation, ce qui réduirait la gravure latérale ainsi que la consommation verticale du masque. Le problème vient alors des résidus de PMMA au sommet : traiter le masque de PS par plasma d'HBr sans retirer les résidus au préalable résulte en un recouvrement de nombreux motifs (figure 6).

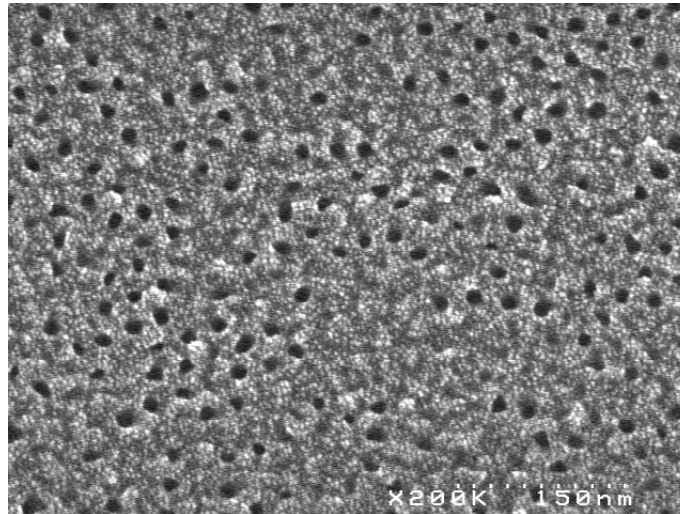


FIGURE 8.6 – Observation SEM de PS-*b*-PMMA après acide acétique, traitement par plasma *HBr* et ouverture de la couche de neutralisation par plasma *Ar/O₂*.

Il est donc nécessaire de graver les résidus et la couche de neutralisation par plasma d'*Ar/O₂* puis de renforcer le masque de PS avant de graver la couche sous-jacente (*SiARC* ou *SiO₂*). Le plasma d'*HBr* forme une couche de *CBr_x* à la surface des copolymères à blocs, ce qui a deux impacts notables : le CD moyen des cylindres est réduit et la dispersion de CD augmente [Delalande 2014]. Le traitement subi par le PS-*b*-PMMA présenté sur la figure 7 est le suivant :

- 90 sccm *Ar* 10 sccm *O₂* 10 mT 220W_s 10 W_b CW 8sec
- 100 sccm *HBr* 5 mT 1200W_s 0 W_b CW 20sec.

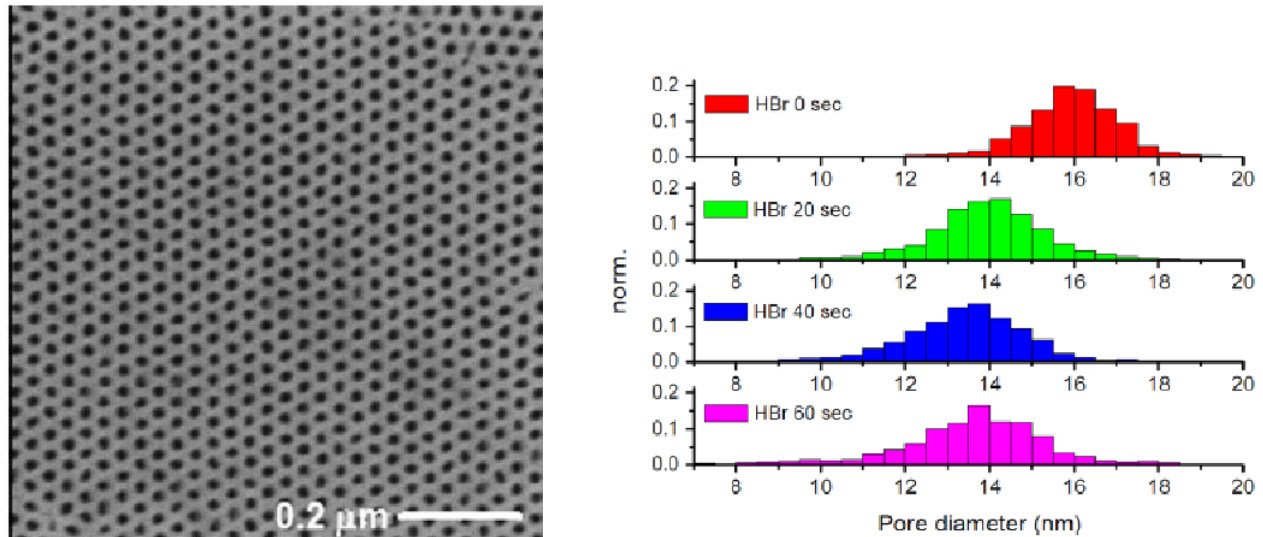


FIGURE 8.7 – Observation SEM de PS-*b*-PMMA après un plasma d'*Ar/O₂* puis d'*HBr* avec les distributions de CD associées.

Si la réduction du CD moyen qui est observée sur la Fig.7 après le plasma *HBr* est appréciable, l'augmentation de la dispersion de CD induit par ce traitement est-elle inacceptable. Il est par conséquent nécessaire de mettre au point un procédé de retrait de résidus et de gravure de la couche de neutralisation sans faire appel à de l'oxygène ni traitements de durcissement de résine. Les connaissances acquises sur les plasmas de *H₂* *N₂* pour graver le PMMA vont ainsi pouvoir être mises à profit.

8.2 Gravure plasma des résidus sans oxygène

Afin de tirer au mieux partie de l'utilisation d'acide acétique, l'objectif serait de réaliser en une seule exposition plasma la gravure des résidus de PMMA et l'ouverture de la couche de neutralisation (comme le font les plasmas oxygénés avec les problèmes décrits plus tôt).

8.2.1 Caractéristiques plasma souhaitées pour la gravure des résidus de PMMA et le facettage du PS

Au cours de toutes ces études, deux sources principales de dispersion de CD ont été identifiées :

- Les défauts de morphologie du masque de PS au sommet des motifs (fig. 8b).
- Les effets de micro-loading renforcés par l'utilisation d'acide acétique.

Un plasma de H_2 pur après une reconstruction de surface par acide acétique permet de graver le PMMA resté en surface et expose le masque de PS sans l'endommager sensiblement (fig.8a). Toutefois, il ne permet pas de graver efficacement la couche de neutralisation (fig.8b)

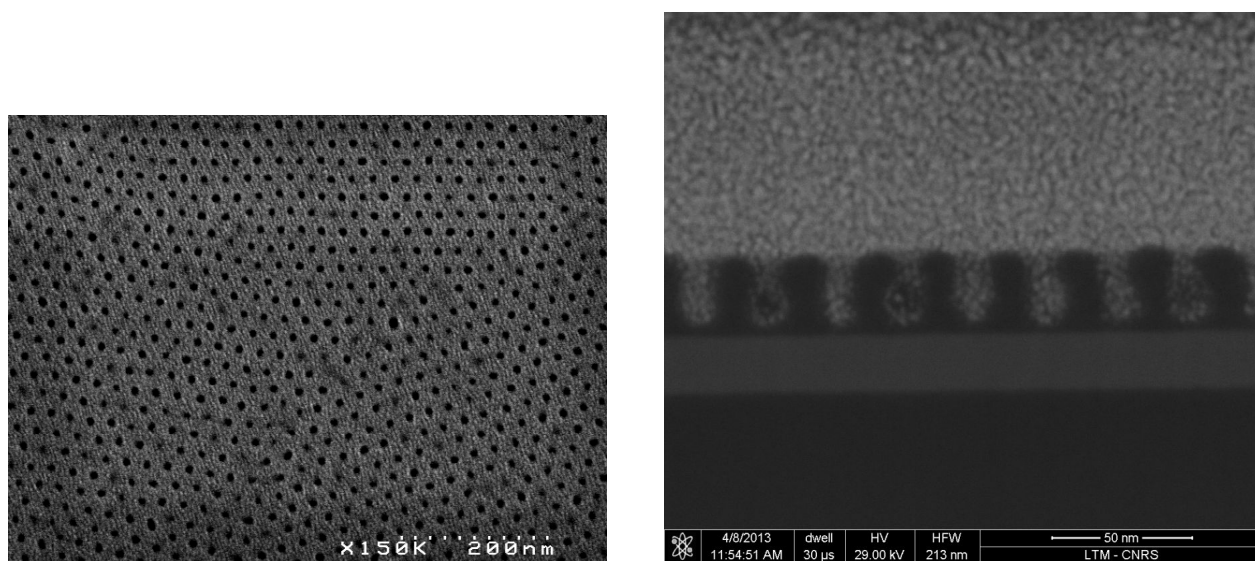


FIGURE 8.8 – Observation (a) SEM et (b) TEM après un rinçage à l'acide acétique et un plasma de H_2 pur.

La stratégie utilisée au chapitre 6 pour réduire la dispersion de CD va donc pouvoir être employée ici. En effet, la dispersion de CD avait pu être sensiblement réduite en facettant très rapidement le sommet du masque de PS. Dans le cas du retrait du PMMA par plasma (i.e. sans acide acétique), l'utilisation de puissance bias était exclue car le temps nécessaire au retrait complet du PMMA entraînait un endommagement du masque de PS trop important. Une augmentation de la concentration en N_2 avait permis un facettage satisfaisant en limitant la consommation verticale du PS. Pour graver le haut des motifs de PS tout en limitant au maximum la gravure latérale, il est préférable que la quantité de radicaux soit réduite (faible gravure chimique) et que la gravure soit contrôlée par les ions (gravure très anisotrope). L'étude des mécanismes de gravure du PS en plasma H_2N_2 a montré qu'à forte concentration de N_2 dans le plasma, le rendement de pulvérisation était relativement constant au-delà de 50 eV d'énergie de bombardement des ions [Schlüter 2008]. Au fur et à mesure que de l'hydrogène est rajouté au mélange de gaz, le rendement de pulvérisation chimique augmente avec l'énergie de bombardement ionique. Le flux d'ions joue alors le rôle majeur dans le contrôle de la vitesse de gravure du PS. Pour résumer, les caractéristiques suivantes sont souhaitées :

- Faible flux de radicaux pour limiter la gravure latérale
- Faible flux d'ions pour limiter la gravure du PS
- Forte énergie de bombardement ionique pour augmenter le facettage, graver la couche de neutralisation et réduire l'impact d'éventuels effets de charge.

- Concentration assez élevée en N_2 pour limiter la dépendance du rendement de gravure en énergie de bombardement ionique due à l'ajout de H_2 dans le mélange de gaz.

Les plasmas synchronisés pulsés –longuement étudiés dans d'autres thèses au LTM- présentent toutes ces caractéristiques.

8.2.2 Les plasmas de H_2N_2 synchronisés pulsés

Des détails sur les plasmas ICP pulsés ont été fournis dans le chapitre Fondamentaux de la physique des plasmas, l'essentiel va être rappelé ici. Le mode pulsé rajoute deux nouveaux paramètres de contrôle du plasma à ceux traditionnellement utilisés : la fréquence de pulsation et le rapport de cycle.

Pour des applications de gravure, la fréquence de pulsation (dont l'inverse donc décrit la durée d'un cycle d'activité et d'arrêt des générateurs) est de l'ordre de 500 à 10 000 Hz (soit très inférieure à la fréquence RF de 13.56 MHz). Une fréquence de pulsation élevée (10kHz) combinée à de faibles rapports de cycles (10% par exemple) représente une période d'activité du générateur de 10 μs seulement, ce qui est inférieur au temps caractéristique de montée et de chute de la température électronique en début et fin de période ON, entraînant de ce fait une domination des effets transitoires dans la gravure [Haass 2012]. Pour éviter ceci, la fréquence de pulsation sera toujours fixée à 1 kHz dans nos études. Cette partie se concentre sur l'impact de la pulsation du plasma pour des chimies H_2 et H_2N_2 (50/50). Les mesures de flux d'ions sont réalisées par sonde capacitive plane comme précédemment. Les mesures d'énergie des ions sont réalisées par sonde RFEA fixée sur un wafer de Silicium.

La notation utilisée dorénavant pour les plasmas pulsés sera :

$$100\text{ sccm } H_2/20\text{ mT}/600\text{ W}_s/0\text{ W}_b/1\text{ kHz (fréquence de pulsation)}/x\% \text{ dc}$$

8.2.2.1 Plasma de H_2 synchronisé pulsé

La figure 9 représente le flux d'ions mesuré dans un plasma de H_2 pur dans les conditions suivantes : 100 sccm H_2 /20 mT/600 W_s /0 W_b /1kHz et un rapport de cycle variant de 10 à 75%.

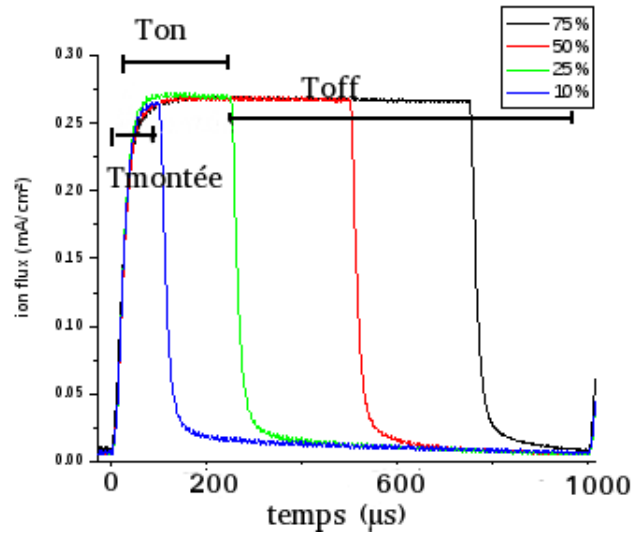


FIGURE 8.9 – Flux d'ions dans un plasma de H_2 pulsé à 1kHz sans bias à différents rapports de cycles

Le comportement du plasma d'hydrogène est assez particulier ici : le flux d'ions en début de période ON atteint très vite le niveau obtenu en mode continu. Le flux d'ions dans la période ON d'un plasma de H_2 est ainsi indépendant du rapport de cycle. Cela veut dire que dans un plasma synchronisé pulsé l'énergie des ions de la période ON sera comparable à celle qui serait obtenue en plasma CW et aucun gain n'est attendu en énergie des ions. Ce comportement peut être expliqué par le fait qu'un plasma ICP de H_2 a un taux de dissociation de H_2 en H atomique très faible ($\sim 10\text{-}15\%$) [Abdel Rahman 2006]. Le flux de radicaux

est contrôlé par l'équilibre entre les pertes par recombinaison de H en H_2 sur les surfaces et la production de ces radicaux par impact électronique durant la période ON. Etant donné que la diffusion de H est très rapide et que sa probabilité de recombinaison en surface est élevée il s'ensuit que son taux de perte sur les parois du réacteur est important [Jolly 2005], ce qui explique que le rapport de densité H_2/H soit toujours très élevé. Cette particularité des plasmas de H_2 fait que pulser le plasma n'a pas un gros impact sur le taux de dissociation du gas, contrairement à d'autres plasmas (Cl_2 , HBr , CF_x ...etc). La chimie du plasma étant relativement indépendante du rapport cyclique il s'ensuit que la valeur atteinte par le flux ionique dans la période ON est indépendante du rapport cyclique.

Du côté de la production des ions, lors d'une décharge en H_2 , trois espèces ioniques sont créées : H^+ , H_2^+ , H_3^+ . Dans le corps du plasma, les impacts électroniques produisent essentiellement des ions thermiques H_2^+ . Cependant durant leur diffusion ambipolaire vers les surfaces ces ions H_2^+ vont entrer en collision avec les molécules H_2 du gaz pour former H_3^+ grâce à la très rapide réaction exothermique : $H_2^+ + H_2 \rightarrow H_3^+ + H + 1.71 \text{ eV}$. Les ions H_3^+ interagissent ensuite avec les molécules de gaz mais ne sont pas détruits car ils subissent surtout des collisions élastiques avec le gas. Par conséquent, à l'entrée de la gaine, l'ion prédominant est H_3^+ [O'Connel 2007]. Nous connaissons donc maintenant le flux et la nature des ions qui bombardent l'échantillon dans les plasmas pulsés. Il reste à déterminer leur énergie moyenne, ce qui peut être fait en utilisant un analyseur en énergie en champ retardé (RFEA). Les fonction de distribution en vitesse des ions en fonction de leur énergie dans nos conditions sont montrées sur la fig. 10.

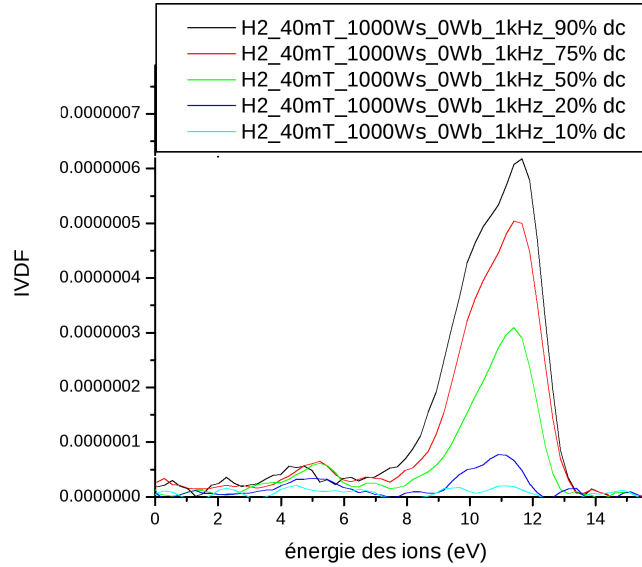


FIGURE 8.10 – distribution de vitesse des ions dans un plasma de H_2 à source pulsée à 40mT en fonction de l'énergie des ions

Dans une configuration à source pulsée sans puissance bias (fig. 11), on peut distinguer dans l'IVDF (distribution de vitesse des ions) deux contributions séparées : celles de la période ON (avec des ions aux alentours de 14 eV) et celles de la période OFF (avec des ions de quelques eV). La composante d'ions basse énergie vient du fait qu'en début de période post-décharge, la source de chauffage des électrons (la puissance RF) est coupée, et les électrons vont donc rapidement refroidir (la chute de T_e se fait en quelques dizaines de microsecondes). Le potentiel plasma étant proportionnel lié à la température électronique, celui-ci va chuter, réduisant ainsi l'énergie des ions en post-décharge. Ces ions seront ensuite perdus aux parois par diffusion ambipolaire. L'intérêt principal des plasmas à source pulsée est de limiter l'énergie moyenne de bombardement des ions et les dégâts induits au matériau. En effet à très faible rapport cyclique la plupart des ions qui bombardent le substrat sont ceux de la post décharge et ont une très faible énergie (Fig.11). Ce mode n'est pas très intéressant pour facetter le PS, ce qui requiert des ions énergétiques. La stratégie habituelle pour obtenir des ions de haute énergie est d'utiliser des plasmas synchronisés pulsés c'est-à-dire avec ajout de puissance bias pulsé en phase avec l'ICP. En effet, il a été observé dans de nombreuses chimie que le flux ionique de la période ON chute quand le rapport cyclique diminue. A puissance bias constante

cela se traduit par des très forte énergie de bombardement ionique lorsque le rapport cyclique est petit. Cependant, nous avons vu précédemment que le plasma de H_2 se comporte différemment puisque le flux ionique dans la période ON est indépendant du rapport cyclique et est identique à celui observé en mode continu (CW). Par conséquent nous ne pouvons pas espérer augmenter l'énergie de bombardement ionique en pulsant le plasma de H_2 , ce qui réduit de ce point de vue précis l'intérêt de pulser les plasmas de H_2 purs dans le cas particulier des copolymères à blocs. D'un point de vue chimie du plasma par contre, pulser a un impact mais qui ne sera pas détaillé ici car très dépendant de la nature du plasma [Banna 2012].

8.2.2.2 Plasma de H_2N_2 synchronisé pulsé

Puisque les plasmas synchronisés pulsés de H_2 purs n'apportent pas de changement sur l'énergie des ions pendant la période ON par rapport aux plasmas continus, et que les ions hydrogène ont des masses trop faibles pour être efficaces en terme de facettage des motifs, c'est sur les plasmas de H_2N_2 que l'étude va porter. La concentration en N_2 est fixée à une valeur élevée de 50% d'une part pour garantir que la chimie du plasma soit très différente de celle des plasmas d'hydrogène purs et ainsi profiter de comportements différents en pulsant le plasma et d'autre part bénéficier d'une gravure plus efficace de la couche de neutralisation et du sommet des motifs en PS. La figure 11 présente le flux d'ions mesuré dans un plasma de 50 sccm H_2 50 sccm N_2 20 mT 600 W_s 50 W_b 1kHz pour différents rapports de cycles.

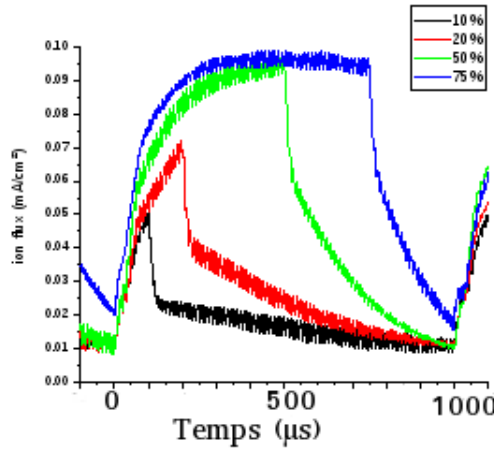


FIGURE 8.11 – Evolution du flux d'ions dans un plasma de H_2N_2 synchronisé pulsé pour différents rapports de cycles.

Ces figures montrent que contrairement aux plasmas de H_2 pur, le flux d'ions dans la période ON d'un plasma de H_2N_2 dépend des rapports de cycles. Des périodes ON très courtes ne permettent pas au flux d'ions d'atteindre le niveau obtenu en mode continu (fig.11). La figure 12 illustre quand a elle l'influence de la puissance bias sur le flux d'ions mesuré au niveau des parois du réacteur dans un plasma de 50 sccm H_2 50 sccm N_2 20 mT 600 W_s 1kHz 10% dc.

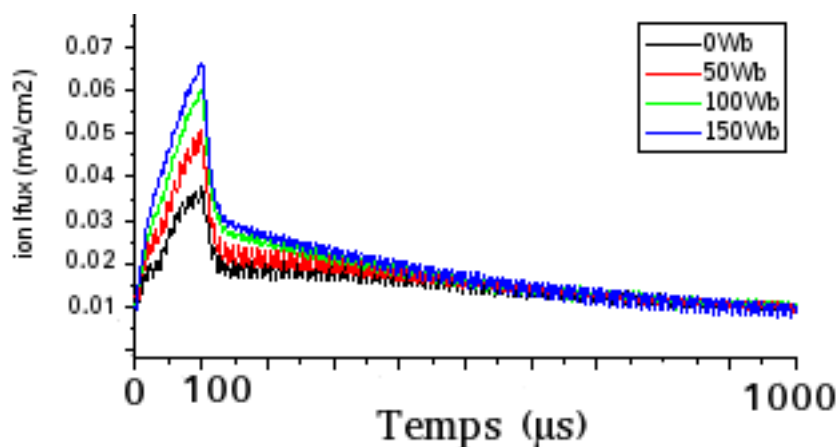


FIGURE 8.12 – Evolution du flux d'ions dans un plasma de H_2N_2 synchronisé pulsé pour différentes puissances bias.

Il est intéressant de constater que dans un plasma de N_2 synchronisé pulsé à un rapport de cycle de 10%, la puissance bias a un impact non négligeable sur le flux ionique, ce qui signifie qu'une partie de la puissance rf bias participe à l'ionisation du gas (et pas uniquement à l'accélération des ions). Cette observation inhabituelle dans les sources haute densité est due à la faible densité d'ions dans le plasma ICP pulsé à 10 % de rapport cyclique. En raison de cette faible densité de plasma produite par la source ICP, la contribution de la puissance bias devient non négligeable et le flux d'ions double dans ces conditions entre une puissance bias nulle et une puissance bias fixée à 150 W.

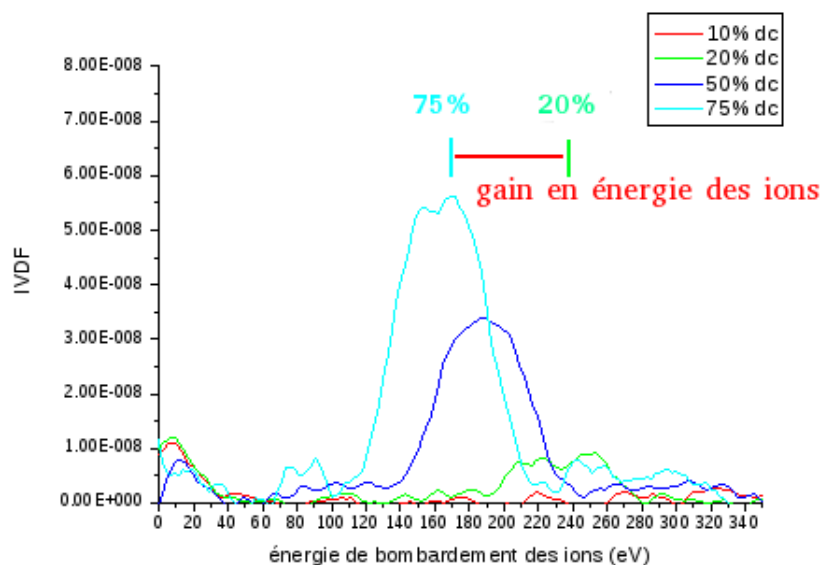


FIGURE 8.13 – Evolution de l'énergie des ions dans un plasma de H_2N_2 synchronisé pulsé pour différents rapports de cycles.

Finalement, la Fig.13 montre l'impact du rapport cyclique sur l'énergie des ions. Comme le flux d'ions durant la période ON est réduit en même temps que le rapport de cycle (Fig.12), il s'ensuit que l'énergie des ions augmente en proportion comme nous l'avons expliqué précédemment. L'énergie des ions pour un rapport de cycle de 20% est par exemple augmentée de 50% (80 eV) comparée aux mêmes conditions plasma pour un rapport de cycle de 75%. Dans le cas de la gravure du PS-*b*-PMMA après une reconstruction de surface par acide acétique, de faibles rapports de cycles présentent ainsi des conditions de gravure idéales : faible flux de

radicaux (pour une chimie réduite et une gravure latérale minimale) et faible flux d'ions dont une partie sont très énergétiques (permettant une gravure des résidus et un facettage rapide du PS, ainsi qu'une gravure de la couche de neutralisation au fond des structures à fort rapport d'aspect).

8.2.3 Résultats

Un premier essai a été effectué dans les conditions suivantes : 50 sccm H_2 50 sccm N_2 20 mT 600 W_s 50 W_b 1kHz 20% dc pour une durée de 35 secondes (fig. 15). Le choix du rapport de cycle a porté entre 10 et 20% et a été fixé à 20% dans un premier temps de façon à avoir la possibilité de le diminuer ou l'augmenter en fonction de ce qui serait observé. En effet, il est nécessaire d'ajuster l'impédance des générateurs et du plasma (pour limiter la puissance réfléchie vers le générateur), ce qui requiert un réglage manuel de ces impédances pour des rapports de cycle inférieurs ou égaux à 20%. La finesse de ce réglage devient insuffisante pour des rapports de cycle inférieurs à 10% car le plasma devient alors assez instable, tant et si bien que pour des raisons de reproductibilité et de limitation de la puissance renvoyée vers les générateurs, le rapport de cycle minimum accessible est maintenu à 10%.

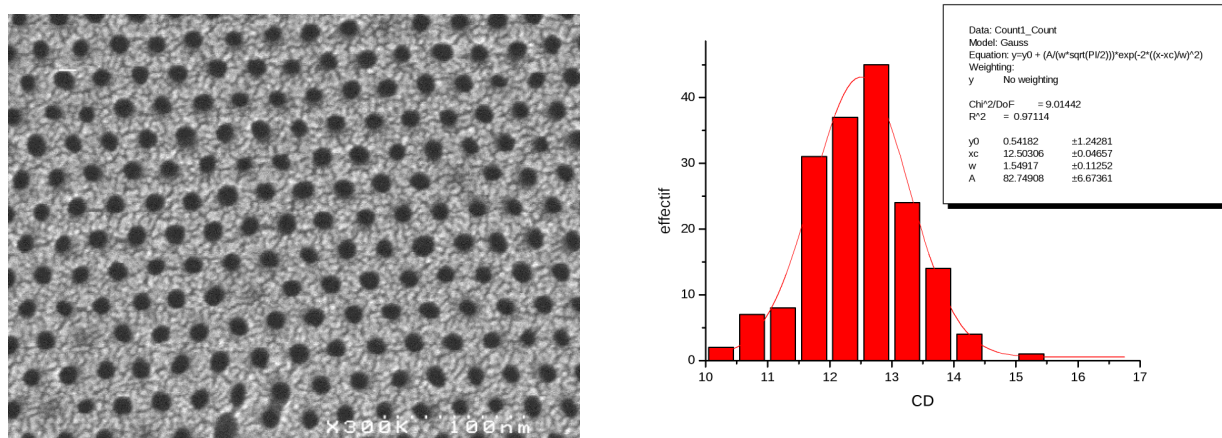


FIGURE 8.14 – Observation SEM d'un échantillon de PS-*b*-PMMA ayant reçu un traitement par acide acétique puis un plasma de H_2N_2 synchronisé pulsé et la dispersion de CD associée.

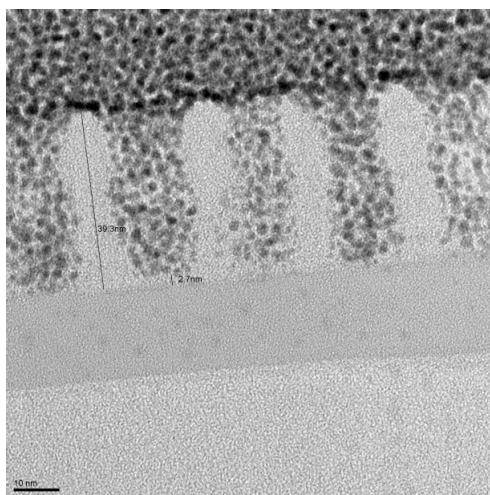


FIGURE 8.15 – Observation TEM du même échantillon

Les figures 14 et 15 présentent les résultats d'un tel traitement sur un échantillon de PS-*b*-PMMA de période 26 nm : la largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne des CD est inférieure à 2 nm pour un CD moyen de 12.5 nm. Il ne faut considérer ces chiffres que comme une indication étant donné qu'un microscope électronique à balayage peut difficilement proposer une résolution inférieure à 2 nm pour des applications réelles. Les dispersions de CD présentées sont de notre point de vue dans la marge d'incertitude de la mesure. Les techniques de reconstruction d'image présentées dans le chapitre 4 (Métrologie) permettent d'améliorer la robustesse de la méthode de mesure mais ne changent pas la précision. Même des techniques de super-résolution basées sur une interpolation entre observations de l'échantillon légèrement décalées dans l'espace et le temps (ce dont nous ne disposons pas) ne réduisent que le poste d'incertitude dû à la résolution de l'image, l'incertitude intrinsèque à la technique d'observation reste inchangée et très difficile à estimer. Quoiqu'il en soit, les résultats obtenus sont prometteurs et la figure 15 montre également que la couche de neutralisation est en partie gravée dans ces conditions. Voyons ce qui peut être fait pour que cette gravure soit complète.

8.3 Ouverture de la couche de neutralisation

8.3.1 Conditions pour la gravure de la couche de neutralisation

La figure 15 nous a montré qu'il était possible de graver la couche de neutralisation en même temps que graver les résidus et le sommet des motifs de PS. Ne souhaitant pas augmenter le temps de gravure, ce qui aurait pour conséquence d'augmenter la gravure latérale, l'énergie des ions est augmentée et la composante chimique de la gravure diminuée via une réduction du rapport de cycle de 20 à 10%. La contrepartie de ceci est une diminution du flux d'ions, ce qui va réduire la vitesse de gravure et ne va pas dans le sens souhaité. Cependant, la figure 12 ayant montré l'apport en flux d'ions de la puissance bias pour un rapport de cycle de 10%, il est donc possible de maintenir un flux d'ions comparable à 10 et 20% de rapport de cycle tout en augmentant l'énergie des ions via une augmentation de la puissance de polarisation.

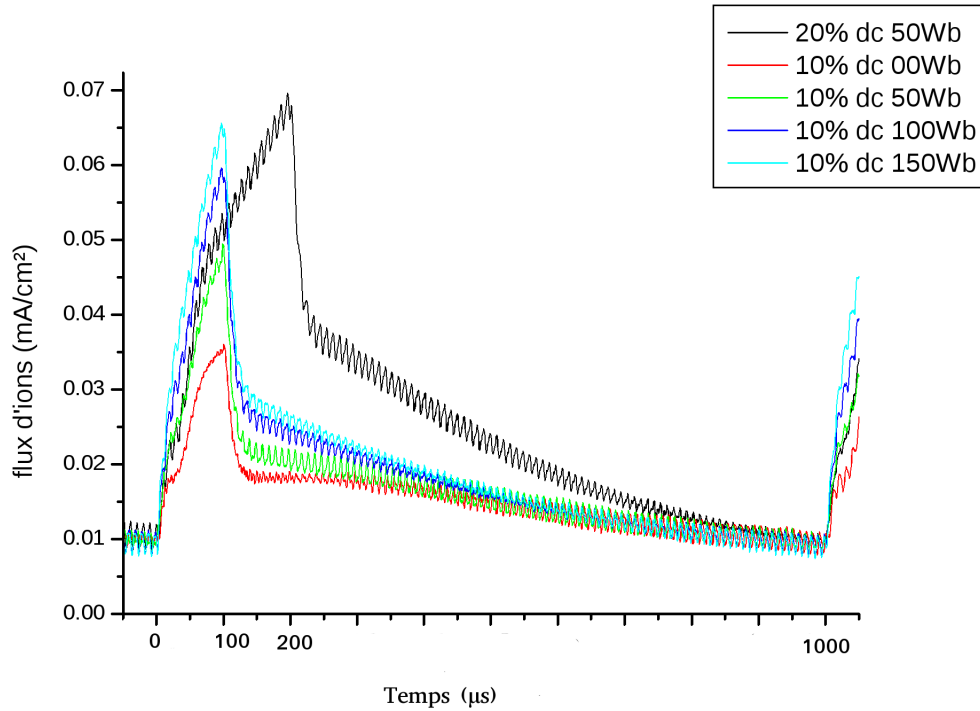


FIGURE 8.16 – Comparaison du flux d'ions dans un plasma de H_2N_2 synchronisé pulsé pour différentes puissances de polarisation avec un rapport de cycle de 10 et 20%.

La figure 16 montre que pour un rapport de cycle de 10%, une puissance de polarisation de 150 W permet d'approcher le flux d'ions mesuré pour un rapport de cycle de 20% et une puissance de polarisation de 50 W. Bien entendu, comme le temps ON est plus court, le flux d'ions énergétique par unité de temps restera plus faible à 10% qu'à 20% de rapport de cycle. Afin de graver la couche de neutralisation en même temps que les résidus et facetter le sommet des motifs dans des temps similaires à précédemment, la puissance de polarisation sera donc augmentée et le rapport de cycle réduit à 10%.

8.3.2 Résultats

Un échantillon composé d'un film d'environ 55 nm de PS-*b*-PMMA de période 26 nm sur une couche de neutralisation de PS-*r*-PMMA d'environ 7 nm d'épaisseur a été traité par acide acétique puis exposé à un plasma synchronisé pulsé dans les conditions suivantes : 50 sccm H_2 50 sccm N_2 20 mT 600 W_s 150 W_b 1kHz 10% dc pendant 35 secondes. Les résultats sont présentés par la figure 17.

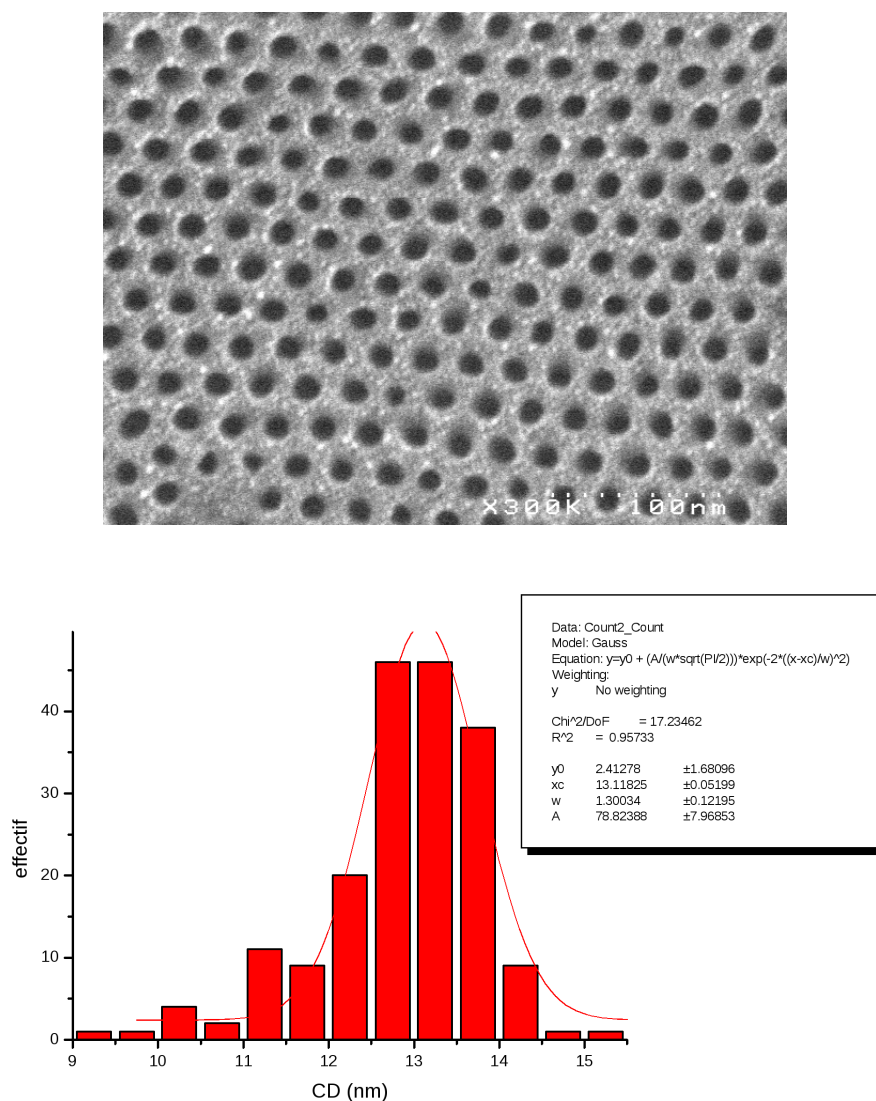


FIGURE 8.17 – Observation SEM d'un échantillon de PS-*b*-PMMA ayant reçu un traitement par acide acétique puis un plasma de H_2N_2 synchronisé pulsé et la dispersion de CD associée.

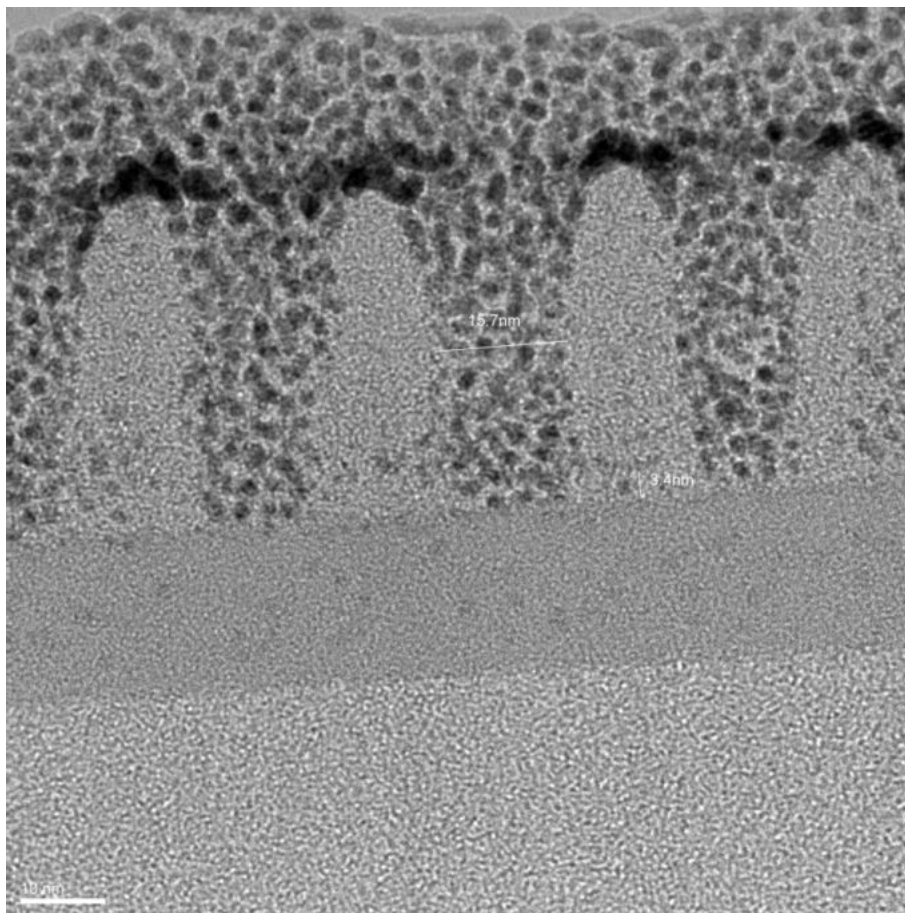


FIGURE 8.18 – Observation TEM du même échantillon

Le CD moyen mesuré augmente très légèrement (~ 13 nm), ce qui peut être interprété à partir de la figure 19 comme un facettage plus complet du sommet des motifs : ce dernier n'était visiblement pas complet sur la figure 16. La largeur à mi-hauteur de la distribution en gaussienne des CD reste en-dessous de la limite de précision de notre méthode de mesure (< 2 nm). De 55 nm d'épaisseur à l'origine, le masque de PS après ouverture de la couche de neutralisation mesure environ 40 nm, ce qui est suffisant pour procéder aux transferts ultérieurs.

Conclusion

L'utilisation de plasmas pulsés de H_2N_2 à des rapports de cycle très faible et une puissance de polarisation élevée permet d'obtenir un flux d'ions très énergétiques faible et un flux d'espèces réactives très réduit comparé aux mêmes conditions en régime continu. Cette réduction de la réactivité chimique du plasma permet de limiter la gravure latérale. Par ailleurs, le rendement de gravure du PS et de la couche de neutralisation élevé des ions N_2^+ très énergétiques permet un facettage des motifs rapides et une gravure complète de la couche de PS-*r*-PMMA. Les dispersions de CD obtenues sont inférieures à l'incertitude de nos mesures (< 2 nm), et l'épaisseur du masque de PS restante est suffisante pour les étapes de transferts ultérieurs qui seront décrites dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- [Banna 2012] S. Banna, Pulsed high-density plasmas for advanced dry etching processes, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 30, 040801 (2012)
- [Chevalier 2013] X. Chevalier, Scaling-down lithographic dimensions with block-copolymer materials : 10nm- sized features with PS-b-PMMA, *Proc. of SPIE Vol. 8680*, 868006 (2013)
- [Delalande 2014] M. Delalande, Development of plasma etching processes to pattern sub-15nm features with PS-b- PMMA block copolymer masks : Application to advanced CMOS technology, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 32, 051806 (2014)
- [Jolly 2005] J. Jolly, Atomic hydrogen densities in capacitively coupled very high-frequency plasmas in H₂ : Effect of excitation frequency, *Journal of Applied Physics* 97, 103305 (2005)
- [Nest 2009] D. Nest, Understanding the Roughening and Degradation of 193 nm Photoresist during Plasma Processing : Synergistic Roles of Vacuum Ultraviolet Radiation and Ion Bombardment, *Plasma Process. Polym.* 2009, 6, 649–657
- [O’Connell 2007] D. O’Connell, Comparison of measurements and particle-in-cell simulations of ion energy distribution functions in a capacitively coupled radio-frequency discharge, *Physics of Plasmas* (1994-present) 14, 103510 (2007)
- [Oehrlein 2011] G.S. Oehrlein, Plasma-polymer interactions : A review of progress in understanding polymer resist mask durability during plasma etching for nanoscale fabrication, *J. Vac. Sci. Technol. B* 29 (1), Jan/Feb 2011
- [Pargon 2011] E. Pargon, HBr Plasma Treatment Versus VUV Light Treatment to Improve 193 nm Photoresist Pattern Linewidth Roughness, *Plasma Process. Polym.* 2011, 8, 1184–1195
- [Tiron 2011] R. Tiron, 193 nm resist chemical modification induced by HBr cure plasma treatment : a TD-GC/MS outgassing study, *Proc. of SPIE Vol. 7972*, 797215 (2011)
- [Xu 2003] T. Xu, Block Copolymer Surface Reconstitution : A Reversible Route to Nanoporous Films, *Adv. Funct. Mater.* 2003, 13, No. 9, September

Chapitre 9

Transfert dans le masque dur

Les étapes de retrait du PMMA que cela soit par solvant (acide acétique) ou par plasma (H_2/N_2 CW), et d'ouverture de la couche de neutralisation sous-jacente sont spécifiques au DSA. Elles ont été traitées séparément dans des chapitres dédiés (chapitres 6 à 8). Une fois ces étapes de gravure réalisées, les procédés DSA rejoignent les procédés classiques : le masque de PS sert de masque de gravure pour transférer les motifs (trous de contact dans notre cas) dans un masque dur constitué d'un empilement de deux matériaux SiARC/SOC, puis dans le substrat de silicium (figure 1).

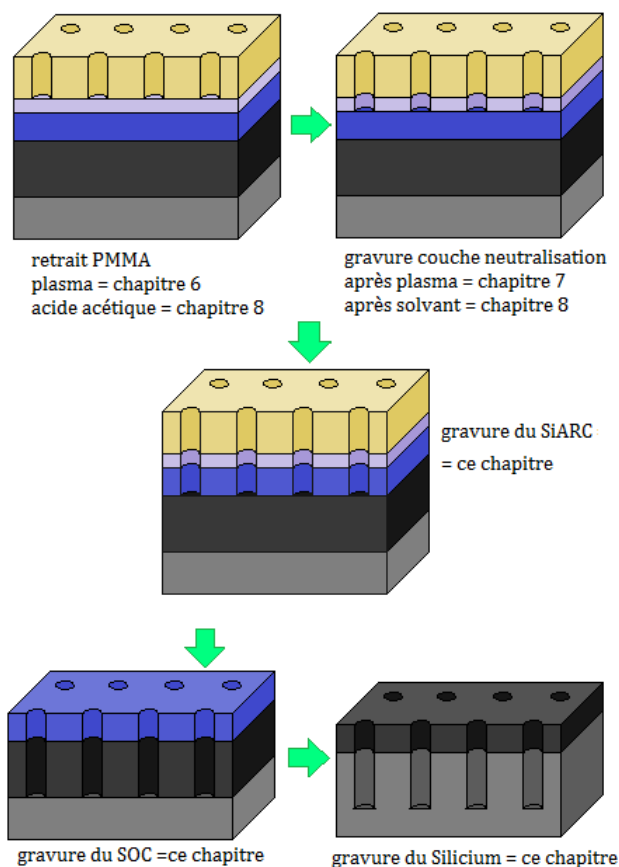


FIGURE 9.1 – Les étapes de gravure dans un procédé DSA et les chapitres les traitant

Ces étapes « standards » traitées dans ce chapitre ont été réalisées en début de thèse pour la plupart par/avec Michaël Delalande avec les connaissances et procédés développés à l'époque [Delalande 2014]. Les efforts de cette thèse ont principalement porté sur les étapes de nettoyage du PMMA et de gravure de la couche de neutralisation qui, comme il sera vu, conditionnent toutes les étapes suivantes. Nous détaillerons cependant ici les étapes de gravure du masque dur et du silicium car il est indispensable d'évaluer l'impact des procédés H_2N_2 développés dans cette thèse sur la résistance à la gravure des masques en PS lors des étapes de gravure des masques durs. Différentes études de transfert des masques en PS ont été réalisées par M. Delalande avant le début de cette thèse i.e. lorsque le PMMA était éliminé par un bain d'acide acétique sans post traitement H_2N_2 :

- avec un masque de SiO_2 de 10 nm d'épaisseur après un traitement classique acide acétique + Ar/O_2 ,
- avec un double masque dur de Si-ARC (oxyde de Silicium contenant du carbone) de 30 nm d'épaisseur et un masque de 90 nm de SOC (carbone amorphe) après un traitement par acide acétique + Ar/O_2 .

Et plusieurs autres directement dans le cadre de cette thèse :

- avec le même double masque dur que précédemment mais après un traitement acide acétique + plasma de H_2/N_2 synchronisé pulsé.
- Transfert direct dans le Silicium à partir du masque de PS après un retrait du PMMA par plasma de H_2/N_2 continu.

9.1 Transfert dans un masque de SiO_2 [Delalande 2014]

Les échantillons étudiés sont composés d'une couche de PS-*b*-PMMA d'environ 55 nm d'épaisseur, d'une couche de neutralisation de PS-*r*-PMMA d'environ 7 nm et un masque de SiO_2 d'environ 10 nm, le tout sur un substrat en Silicium. La surface a été reconstruite par un bain d'acide acétique, les résidus et la couche de neutralisation gravés par un plasma d' Ar/O_2 pendant 6 secondes (le procédé en H_2/N_2 n'avait pas encore été développé à l'époque).

Les plasmas fluorocarbonés sont souvent utilisés pour la gravure du SiO_2 à travers un masque de résine, deux conditions de plasma de CF_4 sont étudiées ici :

- flux d'ions élevé et énergétiques (environ 200 eV) avec une puissance source de 1000 W et une puissance d'autopolarisation du porte-substrat de 150 W à une pression de 4 mTorr (figure 2 en bas),
- plus faible flux d'ions moins énergétiques avec une puissance source de 500 W et une puissance d'autopolarisation du porte-substrat de 40 W à une pression de 4 mTorr (figure 2 en haut).

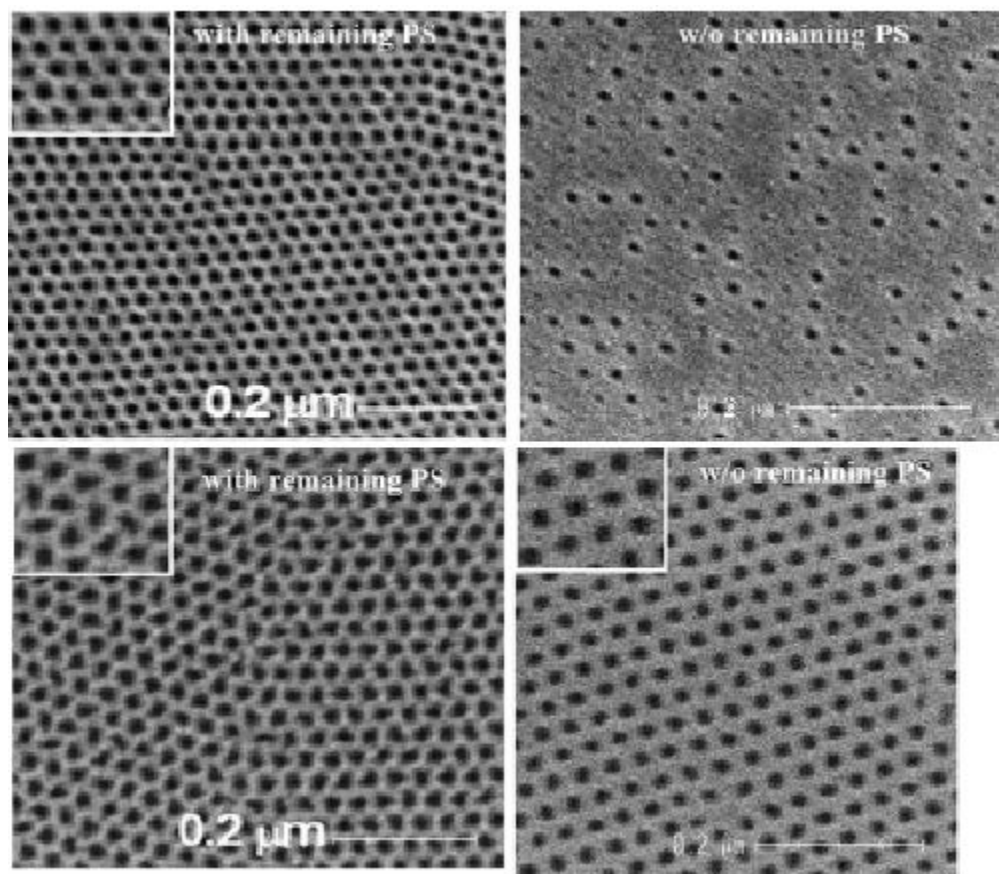


FIGURE 9.2 – Observation SEM du masque de PS (à gauche) et du masque en SiO_2 nu (à droite) après gravure par plasma « peu » dissocié (500 W_s en haut) et fortement dissocié (1000 W_s en bas).

A faible puissance source, le masque de PS est préservé (peu de striations) mais le transfert dans le SiO_2 est très incomplet. Ceci peut être expliqué par la présence des résidus de PS dans le domaine du PMMA : ces résidus ralentissent fortement la gravure de la couche de neutralisation et l'acide acétique ne peut pas les retirer efficacement (c'est un solvant du PMMA, pas du PS). Les 6 secondes de plasma d' Ar/O_2 sont insuffisantes pour graver ces résidus ainsi que la couche de neutralisation qu'ils recouvrent (cf. chapitre 8 sur l'acide acétique). La durée d'exposition à ce plasma ne peut pourtant pas être augmentée sans sacrifier le contrôle des dimensions (augmentation importante du diamètre des trous de contact et dispersion de CD importante due aux effets de microloading, cf. chapitre 8). A forte puissance source et haute énergie de bombardement par contre, le masque de PS est fortement détérioré (striations importantes) mais les motifs

transférés dans le SiO_2 ont une bonne excentricité (forme circulaire) ce qui indique que les striations sont limitées à la partie haute du masque. L'intensification du bombardement ionique par rapport aux conditions précédentes augmente sensiblement la vitesse de gravure du masque de PS (ce qui provoque les striations) et donc aussi la vitesse de gravure des résidus (PS) et de la couche de neutralisation (mélange de PS et de PMMA). Le SiO_2 sous-jacent est donc exposé plus tôt au plasma de CF_4 , ce qui explique que la plupart des trous puissent être transférés dans ce cas.

9.2 Transfert dans un masque dur de type $Si - ARC$

9.2.1 Après acide acétique et plasma Ar/O_2 [Delalande 2014]

Le $Si - ARC$ (anti-reflective coating) est utilisé comme couche antireflet pour la lithographie 193 nm et comme masque de gravure connu et fiable pour entamer un procédé complexe. Il s'agit d'un oxyde de silicium de faible qualité. Les chimies utilisées pour transférer les motifs d'un masque de résine dans du $Si - ARC$ sont donc des plasmas fluorocarbonés polymérisant tels que $CF_4/CH_2F_2/Ar$. Le degré de polymérisation contrôle l'épaisseur de la couche de passivation protégeant les flancs des motifs et améliore la sélectivité vis-à-vis du masque en résine. Des essais ont été effectués dans des diverses conditions de polymérisation :

- plasma conventionnel $CF_4/CH_2F_2/Ar$ fortement polymérisant (figure 3 gauche)
- plasma CF_4/Ar faiblement polymérisant (figure 3 centre)
- plasma CF_4 pur identique à celui utilisé pour la gravure du SiO_2 (figure 3 droite).

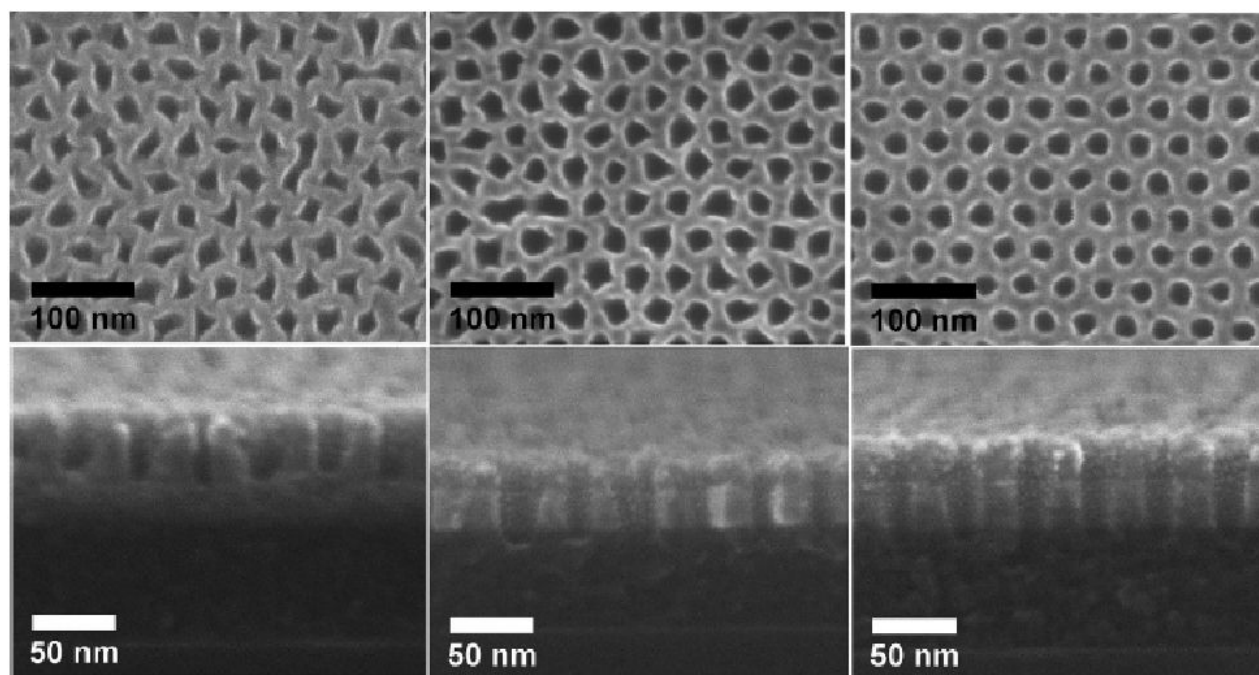


FIGURE 9.3 – Observation SEM du PS et du $Si - ARC$ après un plasma de : (à gauche) $CF_4/CH_2F_2/Ar$ fortement polymérisant, (au centre) CF_4/Ar faiblement polymérisant, (à droite) CF_4 pur identique à celui utilisé pour la gravure du SiO_2

Le cas du plasma de $CF_4/CH_2F_2/Ar$ montre un dépôt trop important de polymères fluorocarbonés sur les flancs des motifs, ce qui bouche les trous et bloque la gravure. Les plasmas fortement polymérisants induisent également des striations très marquées dues à un bombardement ionique élevé (à l'origine d'un stress dans la couche carbonée en surface) et détériorent la fidélité des motifs. Les plasmas peu polymérisants (CF_4/Ar) présentent également des striations importantes (l'Argon accroît sensiblement le bombardement ionique). Le meilleur compromis est obtenu pour les plasmas de CF_4 purs à fort flux d'ions et énergie de bombardement élevée (afin de graver rapidement les résidus et la couche de neutralisation éventuellement restante).

9.2.2 Après acide acétique et plasma H_2/N_2 synchronisé pulsé

Le chapitre 8 a permis de montrer qu'une reconstruction de surface par acide acétique suivie d'un plasma de H_2/N_2 synchronisé pulsé permettait de retirer la phase de PMMA, graver les résidus de PS éventuellement présents dans ces domaines, graver la couche de neutralisation tout en conservant un contrôle des dimensions très satisfaisant. Toutefois, si les plasmas à base d'oxygène ont le défaut une consommation de PS très importante, ceux à base d'hydrogène réduisent la résistance à la gravure de ce dernier (dans les plasmas CF_x utilisés pour graver le Si-ARC) par hydrogénation et hybridation sp^3 . La figure 4 présente les résultats obtenus après un tel traitement et en reprenant les conditions de plasma utilisées pour les masques de SiO_2 et de $Si - ARC$ présentées précédemment (70 CF_4 4 mTorr 1000 W_s 150 W_b CW 8 secondes).

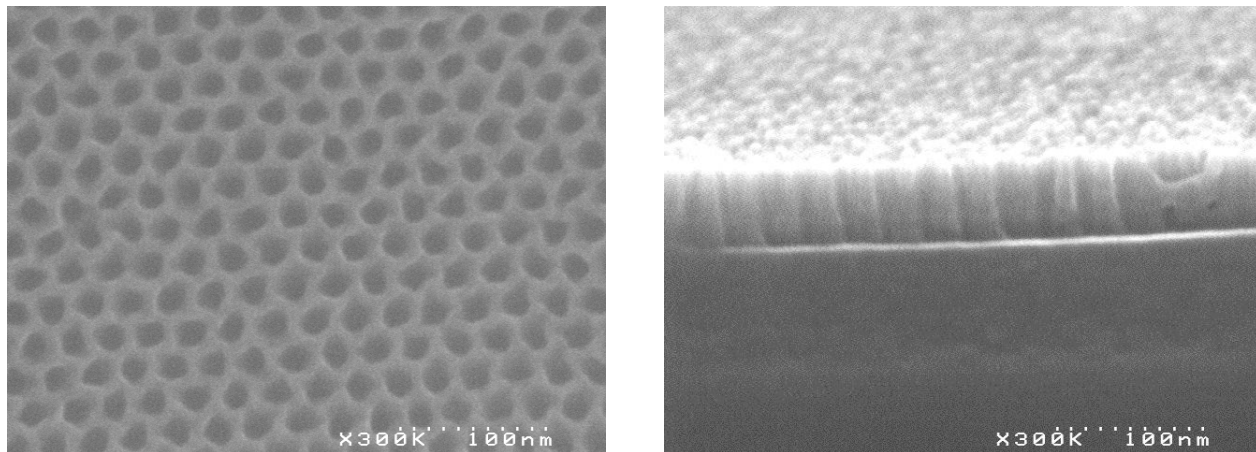


FIGURE 9.4 – Observation SEM du PS et du $Si - ARC$ après acide acétique, plasma synchronisé pulsé de H_2/N_2 et un plasma de CF_4 à 4 mTorr 1000 W_s 150 W_b

Il reste environ 30 nm de PS (~ 40 nm restant après la gravure de la couche de neutralisation) en H_2/N_2 , ce qui démontre une bonne résistance du PS hydrogéné à la gravure au plasma de CF_4 (30 nm de Si-ARC sont gravés pour 10 nm de PS consommé, soit une sélectivité de 3, ce qui est très satisfaisant). Les motifs ici ont une forme de cône (triangles en vue de côté) dû au fort rapport d'aspect des motifs (> 5) et aux effets de charge [Joubert 1994]. Une prolongation du temps de gravure (overetch) permet d'effacer progressivement cette pente pour retrouver des cylindres aux flancs droits.

Ainsi, une reconstruction de surface par acide acétique suivie d'un plasma de H_2/N_2 synchronisé pulsé pour graver la couche de neutralisation permet un transfert complet par plasma de CF_4 dans un masque dur de Si-ARC tout en conservant une épaisseur de masque de PS importante.

9.3 Transfert dans le SOC [Delalande 2014]

A l'origine développé pour graver des lignes de résine de 70 nm de CD, un procédé de gravure du carbone amorphe (SOC ou Spin-On Carbon) à partir d'un masque de $Si - ARC$ dans un mélange d' HBr/O_2 (70/30) avec une puissance d'autopolarisation du porte-substrat élevée (120 W_b) a été évalué [Petit Etienne 2012]. Ce procédé permet une gravure très anisotrope du carbone amorphe, l'oxygène assurant la gravure du carbone tandis que la formation de $C - Br$ sur les flancs les protège d'une gravure latérale trop importante. La figure 5 montre les résultats d'une exposition à ce plasma d'un échantillon ayant vu l'acide acétique, un plasma d' Ar/O_2 puis un plasma de CF_4 (i.e. après ouverture du Si-ARC et gravure du SOC) [Delalande 2014].

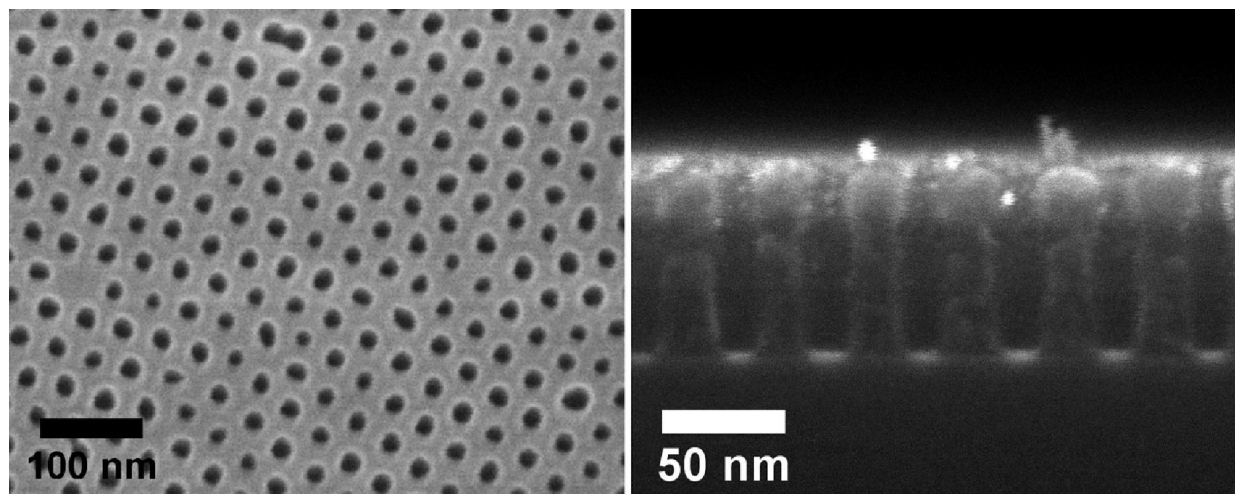


FIGURE 9.5 – Observation SEM du $Si - ARC$ et du SOC après : 70 sccm HBr 30 sccm O_2 5 mTorr 500 W_s 120 W_b CW 20 sec

Le résultat montre une excellente anisotropie de gravure du SOC. Le travail effectué dans cette thèse a donc montré que ce procédé (utilisé pour graver des lignes de grande dimension) reste applicable pour des trous de contact de diamètre inférieur à 15 nm. D'autres procédés pour la gravure du carbone amorphe existent dans la littérature tels que $Ar/CHF_3/N_2$ mais l'idée sous-jacente reste la même : un bombardement ionique intense, une espèce réactive (O_2 , N_2) et une espèce protectrice pour les flancs (HBr , CHF_3 , C_4F_8 , etc...). Nous ne les avons pas étudiées car le procédé ci-dessus donne entière satisfaction.

9.4 Transfert dans le Silicium

9.4.1 Avec un masque en SiO_2 [Delalande 2014]

L'industrie utilise typiquement des plasmas de SF_6/CH_2F_2 pour graver les grilles de silicium à travers un masque dur car ils permettent d'être très anisotropes en créant des couches de passivation ultrafines. Cependant nous n'avons pas obtenus de résultats satisfaisants dans cette chimie très sensible aux effets d'ARDE dans le cas de trous de petites dimensions. Nous avons donc utilisé un procédé de gravure du Silicium en plasma de $HBr/Cl_2/O_2$. Dans cette chimie, l'anisotropie de gravure repose sur la formation d'une couche de $SiOCl_x$ sur les flancs [Vallier 2003][Desvoivres 2001][Cunge 2002]. Une épaisseur trop importante de cette couche de passivation entraîne une dégradation du contrôle de CD tandis qu'une épaisseur trop fine résulte en une gravure latérale du Silicium juste sous le masque de SiO_2 . L'épaisseur de la couche de passivation est contrôlée par le flux d'oxygène [Cunge 2005] tandis que la sélectivité avec le SiO_2 est contrôlée à la fois par ce même flux d'oxygène et l'énergie de bombardement des ions. Ce procédé impose donc un compromis entre sélectivité et anisotropie [Desvoivres 2001]. Des essais ont donc été effectués avec différentes énergies de bombardement et différentes concentrations d' O_2 dans le plasma [Delalande 2014] (figure 6).

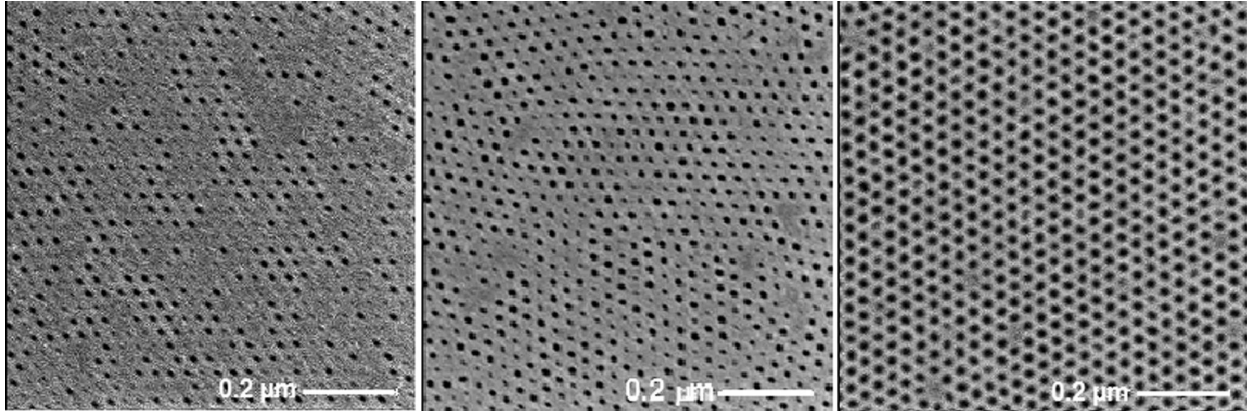


FIGURE 9.6 – Observations SEM du Silicium (SiO_2 retiré par bain HF) après 40sec de plasma $HBr/Cl_2/xO_2$ à 4 mTorr, 250 W_s , (a) 70 W_b , 1.5 sccm O_2 , (b) 120 W_b , x=1.5 sccm O_2 , (c) 120 W_b , 0 sccm O_2

La présence d'oxygène en trop grande quantité empêche le transfert de certains motifs et l'augmentation de l'énergie de bombardement ionique n'améliore que très peu la situation. Ceci est attribué à la formation d'une passivation $SiOCl_x$ excessive en haut des motifs, ce qui bouche ces derniers (effet de clogging). En effet à cause de leur fort rapport d'aspect et du coefficient de collage très élevé des atomes d'oxygène qui participent à la formation de la couche de passivation, cette dernière s'accumule rapidement en haut des trous ce qui les referme rapidement et empêche leur transfert. En absence d'oxygène par contre, les motifs sont correctement transférés, mais le risque de gravure latérale sous le masque de SiO_2 rend une vérification du profil de ces motifs nécessaire (figure 7).

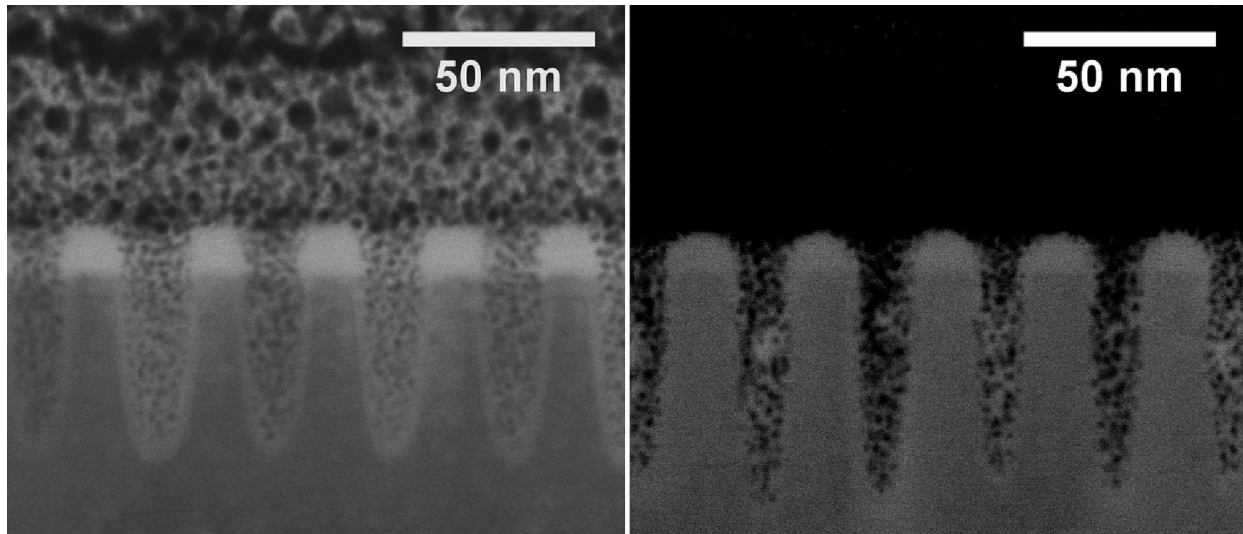


FIGURE 9.7 – Observations STEM du Silicium après HBr/Cl_2 à 4 mTorr, 250 W_s , 120 W_b 40 sec

Aucune gravure latérale sous le masque de SiO_2 n'est visible sur les coupes FIB STEM. Cette absence de gravure latérale peut paraître surprenante et en l'absence de passivation elle ne peut qu'être due à un manque d'éléments réactifs au niveau des parois des motifs. En effet, lors de la gravure de Silicium en absence d'oxygène, la densité d'atomes de Cl dans le plasma reste très faible pour deux raisons. D'abord le coefficient de recombinaison des atomes Cl pour former des Cl_2 sur les parois du réacteur (Al_2O_3) est très élevé. Ensuite, les produits de gravure $SiCl_x$ du silicium ont une forte probabilité de collage sur les parois du réacteur, mais ils n'y restent pas : sans O pour les y fixer ils sont regravés par Cl et recyclés dans le plasma sous la forme $SiCl_4$ ou $SiCl_2$ [Cunge 2007] ce qui consomme de grande quantités de Cl atomique car la surface des parois est très importante. Le recyclage du Silicium aux parois détermine le flux de radicaux Cl dans le plasma. De

plus, les dimensions des motifs peuvent induire des effets d'écrantage importants pour les espèces réactives, l'angle solide de collection de ces espèces (Br , Cl , H) étant faible au fond d'un trou de rapport d'aspect de l'ordre de 4. Enfin, le faible flux de chlore atteignant le fond des motifs couplé à un bombardement ionique énergétique peut être à l'origine d'un re-dépôt de produits de gravure peu volatils (Si , $SiCl$) sur les flancs (principalement avant de quitter la structure dont ils sont issus), ce qui participe à protéger ces derniers de toute attaque latérale. Un tel mécanisme a déjà été observé dans d'autres chimies et pourrait être significatif dans notre cas [Luere 2011].

9.4.2 Avec un double masque $Si - ARC/SOC$ [Delalande 2014]

Dans un premier temps, le procédé de transfert dans le Silicium en HBr/Cl_2 développé pour les masques minces en SiO_2 a été testé avec un masque de $Si - ARC/SOC$. La difficulté dans le cas du HBr/Cl_2 est que le chlore consomme le masque carboné assez rapidement en formant des produits de gravure CCl_4 très volatils. De plus, le fort rapport d'aspect (à ce stade du procédé, la profondeur des motifs est d'environ 120 nm pour un diamètre d'environ 15 nm soit un rapport d'aspect de 8) dans le cas présent fait que l'essentiel des radicaux de chlore sont consommés pour la gravure du masque de carbone plutôt que du silicium. En parallèle les effets de charge importants réduisent drastiquement le flux d'ions atteignant le fond des structures. La conséquence est une rapide disparition du masque et il est donc impossible de transférer profondément dans le silicium cet empilement de masque dur dans une telle chimie (Fig.8). Il apparaît que le Silicium n'est pratiquement pas gravé par le plasma d' HBr/Cl_2 alors que plus de 110 nm de masque (30 nm de SiARC et 90 nm de SOC) ont été consommés. De plus, la gravure est très inégale d'un trou à l'autre. Etant donnée que la vitesse de gravure du silicium dans le plasma de HBr/Cl_2 est supérieure à 150 nm.min^{-1} , plus de 300 nm de Si auraient dû être gravés en 2 minutes de plasma alors que la figure 8 indique que seulement 25 nm ont été gravés. Cela est attribué au très fort facteur d'aspect initial des motifs : ce dernier est tellement important que le Silicium au fond des motifs n'est initialement pas (ou très peu) gravé soit par manque de H et de Br , soit parce que l'oxyde natif présent au fond du trou au début de la gravure bloque cette dernière. Par conséquent, seul le masque est gravé initialement et le facteur d'aspect diminue jusqu'à ce que la gravure puisse s'amorcer. Cependant, à ce moment, il reste trop peu de masque pour graver profondément le Silicium. Ces conditions de gravure ne sont donc pas adaptées.

Un autre procédé de gravure à base d' HBr/O_2 en plasma synchronisé pulsé a donc été développé pour transférer les trous de contact dans le Silicium à partir du double masque $Si - ARC/SOC$: 200 sccm HBr 5 O_2 20 mTorr 750 W_s 200 W_b 1kHz et un rapport de cycle de 20% [Haass 2015 1] [Haass 2015 2].

L'intérêt des plasmas pulsés est la chute du flux d'ions pendant la période ON du plasma pour certaines chimies (dépendant de l'électronégativité du plasma), ce qui se traduit par une énergie de bombardement ionique bien plus élevée que dans le cas des plasmas continus (à puissance d'autopolarisation du substrat constante). Cette énergie supplémentaire des ions permet de surpasser les effets de charge rencontrés dans ces structures à fort rapport d'aspect et ainsi d'en assurer la gravure. Enfin, le rapport de cycle modifie la chimie du plasma (le flux de radicaux réactifs est fortement réduit), permettant ainsi un contrôle des couches de passivation $SiOBr_x$. La figure 8 compare les résultats des deux procédés.

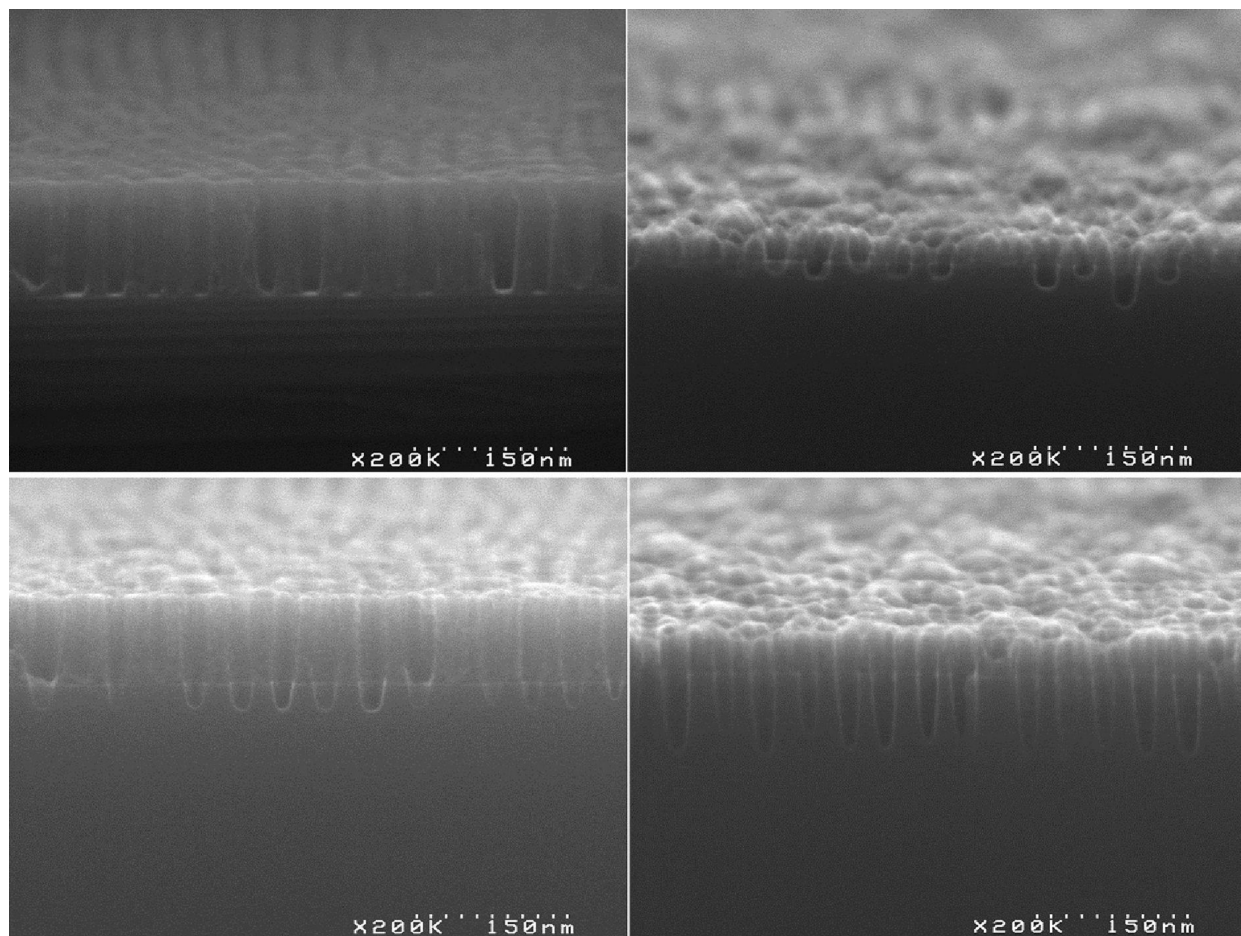


FIGURE 9.8 – Observations SEM (haut à gauche) des masques Si-ARC/SOC avant gravure du Silicium, (haut à droite) après HBr/Cl_2 à 4 mTorr, 250 W_s , 120 W_b CW 30 sec, (bas à gauche) après 200 sccm HBr 5 sccm O_2 20 mTorr 750 W_s 200 W_b 1kHz 20% dc 120 sec et (bas à droite) 360 sec

Il apparait que dans le plasma pulsé la sélectivité de gravure est bien meilleure : le Silicium est gravé très lentement mais le masque encore plus lentement. Bien que ce résultat soit difficile à expliquer en détail [Haass 2015 1&2] il est dû au fait que les rapports flux ionique / flux de radicaux ainsi que la nature chimique des radicaux soient très différents dans les plasmas pulsés et continus. Etant donnée que la gravure du Silicium est fortement chimique (besoin de H et Br atomiques) alors que celle de SiO_2 est presque uniquement physique (pulvérisation) le changement du rapport flux ionique / flux de radicaux obtenu en pulsant le plasma est tel qu'il se traduit par une forte augmentation de la sélectivité. Il est alors possible de graver une centaine de nanomètre de silicium, ce qui met en avant l'intérêt des plasmas pulsés pour la gravure de nanotrous. Notons finalement que pendant la gravure du silicium à travers un masque en carbone nous ne nous attendons pas à des effets de charge très importants (matériaux conducteurs). Le ralentissement de la vitesse de gravure dans les trous à fort facteur d'aspect est donc raisonnablement attribuable à une chute du flux de radicaux atteignant le fond des trous par effet d'écrantage. Cela est cohérent avec le très important effet d'ARDE observé sur la figure (la profondeur gravée dans le Si dépend fortement du diamètre des trous).

9.4.3 Transfert direct avec un masque de PS

De toutes les études réalisées par Delalande & al. [Delalande 2014] (surtout dans le cas de la gravure des masques en SiO_2) ressort l'importance de l'épaisseur du masque de PS après l'étape d'ouverture de la couche de neutralisation d'une part et que cette dernière soit complète pour la totalité des trous de contact d'autre part. Nombre des difficultés rencontrées lors de ces étapes proviennent :

- de l'épaisseur trop faible de PS pour graver les 10 nm de SiO_2 dans un cas,
- des trop forts rapports d'aspect imposés par l'utilisation de $Si - ARC/SOC$.

Si le deuxième cas peut vraisemblablement être traité via les plasmas synchronisés pulsés en HBr/O_2 , un procédé permettant de réduire la consommation du PS profite au premier. Les procédés développés dans cette thèse ont cet atout par rapport aux plasmas oxygénés et réduisent aussi fortement la quantité de résidus (en utilisant des plasmas de H_2N_2 pulsés). Pour s'en assurer, il est intéressant de quantifier la résistance du masque de PS (hydrogéné) pendant la gravure du silicium.

La figure 9 présente les résultats obtenus sur un échantillon de PS-*b*-PMMA d'environ 45nm d'épaisseur avec une couche de neutralisation de PS-*r*-PMMA d'environ 7 nm déposé sur Silicium. Cet échantillon a été exposé aux plasmas suivants :

- 180 sccm H_2 20 sccm N_2 40 mTorr 1200 W_s 0 W_b CW 20 sec (retrait du PMMA)
- 70 sccm CF_4 10 mTorr 1000 W_s 50 W_b CW 10 sec (gravure couche de neutralisation)
- 200 sccm HBr 5 sccm O_2 20 mTorr 750 W_s 200 W_b 1kHz 20% dc 150 sec (tel qu'utilisé pour dans le cas d'un double masque $Si - ARC/SOC$ dans du Silicium)

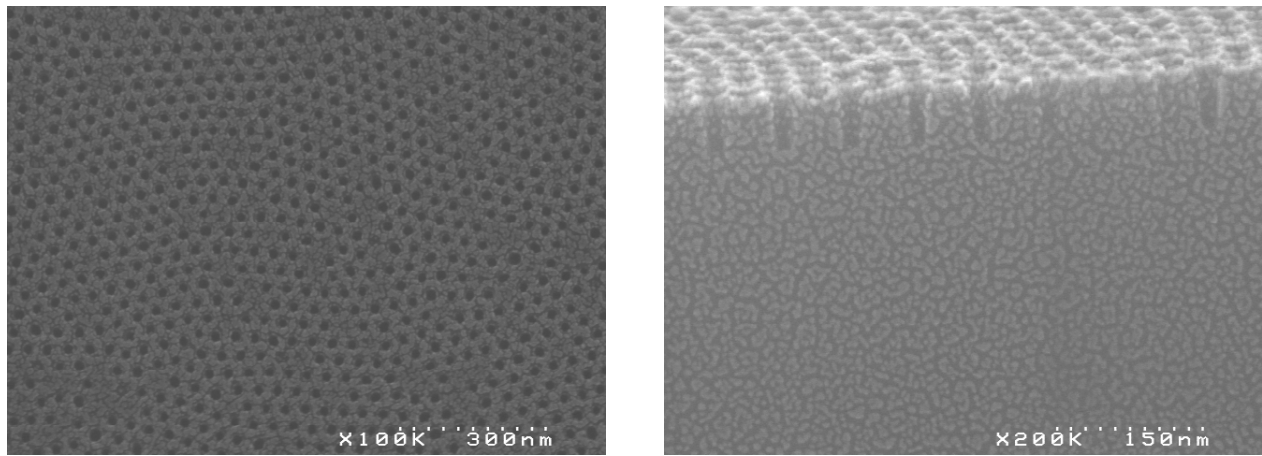


FIGURE 9.9 – Observations SEM du Silicium après les étapes ci-dessus

La figure 9 montre que le masque de PS restant après l'ouverture de la couche de neutralisation permet de transférer des motifs sur une profondeur d'environ 55 nm en utilisant un plasma d' HBr/O_2 synchronisé pulsé et sans utiliser de masque dur. Le masque en PS hydrogéné offre donc une excellente résistance à la gravure. Par ailleurs, étant donné que le CF_4 utilisé pour ouvrir la couche de neutralisation grave également très rapidement le SiO_2 il est probable que l'épaisseur du masque en PS permette de parfaitement ouvrir un masque dur en SiO_2 . Ce dernier offrant une très bonne sélectivité par rapport au Silicium dans les plasmas de HBr , des essais de transfert avec ce type de masque seraient très intéressants pour l'avenir.

9.5 Conclusion

Plusieurs types de masques (SiO_2 , $Si - ARC/SOC$) ont été utilisés afin de transférer les motifs du masque de PS dans du Silicium. Dans le cas pratique de la gravure de trous de contact, ce n'est pas du Silicium mais de l'oxyde de Silicium qui est gravé. L'épaisseur du masque de PS restante après l'étape de gravure de la couche de neutralisation est donc cruciale puisque c'est elle qui va déterminer la profondeur du transfert dans le SiO_2 et la qualité de ce dernier (défectivité, excentricité, homogénéité des profondeurs des motifs, contrôle des dimensions, etc...). Un plasma de CF_4 pur permet une bonne fidélité des motifs ainsi qu'une défectivité (trous non transférés) nettement plus faible que les plasmas plus polymérisant tels que CH_2F_2 . Avec des diamètres de trous aussi faibles, les rapports d'aspect peuvent être très élevés et la pulvérisation du masque très importante, les plasmas synchronisés pulsés peuvent alors jouer un rôle très intéressant. De manière plus générale nous avons observé que les chimies de gravure typiques devaient être totalement revisitées. En effet, les chimies polymérisantes ou aptes à déposer des couches de passivation épaisses doivent être évitées sous

peine de boucher les trous. Pour conclure, la totalité du procédé est extrêmement dépendant des résultats des deux premières étapes, spécifiques au DSA : il est absolument nécessaire de conserver une bonne épaisseur de masque avec un bon contrôle de CD et de parvenir à graver les résidus de PS au sein des cylindres de PMMA.

Bibliographie

- [Cunge 2002] G. Cunge, Ion flux composition in $HBr/Cl_2/O_2$ and $HBr/Cl_2/O_2/CF_4$ chemistries during silicon etching in industrial high-density plasmas, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 20, 2137 (2002)
- [Cunge 2005] G. Cunge, Plasma-wall interactions during silicon etching processes in high-density $HBr/Cl_2/O_2$ plasmas, *Plasma Sources Sci. Technol.* 14 (2005) S42–S52
- [Cunge 2007] G. Cunge, Influence of the reactor wall composition on radicals' densities and total pressure in Cl_2 inductively coupled plasmas : II. During silicon etching, *Journal of Applied Physics* 102, 093305 (2007)
- [Delalande 2014] M. Delalande, Development of plasma etching processes to pattern sub-15nm features with PS-b- PMMA block copolymer masks : Application to advanced CMOS technology, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 32, 051806 (2014)
- [Desvoivres 2001] L. Desvoivres, X-ray photoelectron spectroscopy investigation of sidewall passivation films formed during gate etch processes, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 19, 420 (2001)
- [Haass 2015 1] M. Haass, Silicon etching in a pulsed HBr/O_2 plasma. I. Ion flux and energy analysis, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 33, 032202 (2015)
- [Haass 2015 2] M. Haass, Silicon etching in a pulsed HBr/O_2 plasma. II. Pattern transfer, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 33, 032203 (2015)
- [Joubert 1994] O. Joubert, Fluorocarbon high density plasma. V. Influence of aspect ratio on the etch rate of silicon dioxide in an electron cyclotron resonance plasma, *Journal of Vacuum Science & Technology A* 12, 658 (1994)
- [Luere 2011] O. Luere, Etch mechanisms of silicon gate structures patterned in $SF_6/CH_2F_2/Ar$ inductively coupled plasmas, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 29, 011028 (2011)
- [Petit-Etienne 2012] C. Petit-Etienne, Silicon recess minimization during gate patterning using synchronous plasma pulsing, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 30, 040604 (2012)
- [Vallier 2003] L. Vallier, Chemical topography analyses of silicon gates etched in $HBr/Cl_2/O_2$ and $HBr/Cl_2/O_2/CF_4$ high density plasmas, *Journal of Vacuum Science & Technology B* 21, 904 (2003)

Chapitre 10

Conclusion générale

Tout au long de ce manuscrit, nous avons étudié le comportement des copolymères à blocs tels que le PS-b-PMMA pendant la gravure et d'exploiter cette compréhension afin de développer un procédé de gravure. La méthode traditionnellement employée pour déterminer les dimensions (CD et dispersion de CD) s'est révélée peu robuste pour des structures déca-nanométriques, ceci étant dû à la qualité des images SEM (bruit, effet de crénelage, etc...). Comme le montre la figure 1, une certaine robustesse a pu être obtenue par des techniques de post-traitement d'image (anti-aliasing et reconstruction d'image).

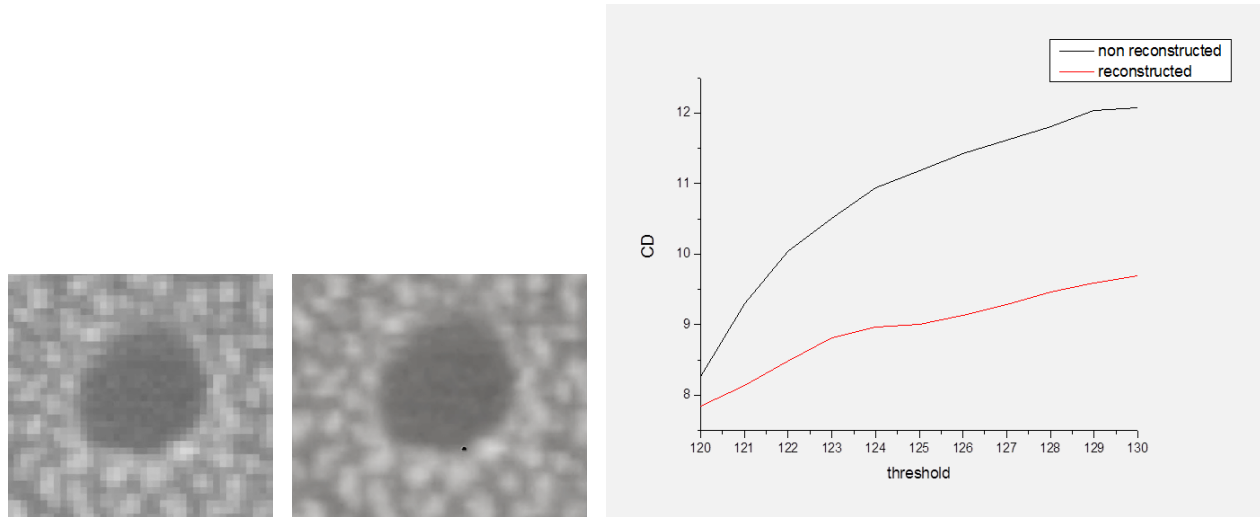


FIGURE 10.1 – Agrandissement d'un trou (environ 15 nm) observé par SEM (a) avant traitement, (b) après traitement et (c) Evolution de la robustesse de la méthode de détermination des CD par seuil post-traitement.

Disposant d'une méthode plus robuste permettant de déterminer les dimensions agressives atteignables par les copolymères à blocs, le contrôle du CD pour ces derniers est apparu problématique. Guarini & al. ont montré que le temps de recuit qui à son tour impacte le contrôle des dimensions (fig.2), ce qui en fait un des deux principaux facteurs limitants pour l'intégration du DSA dans des procédés de Microélectronique avec la défektivité.

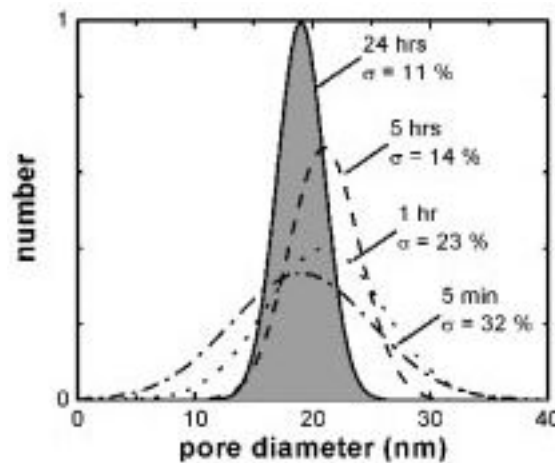
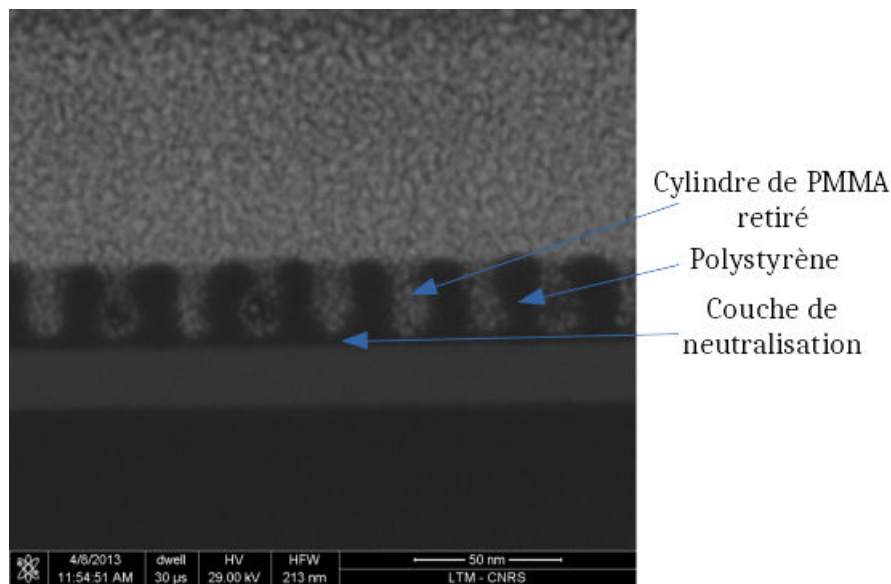


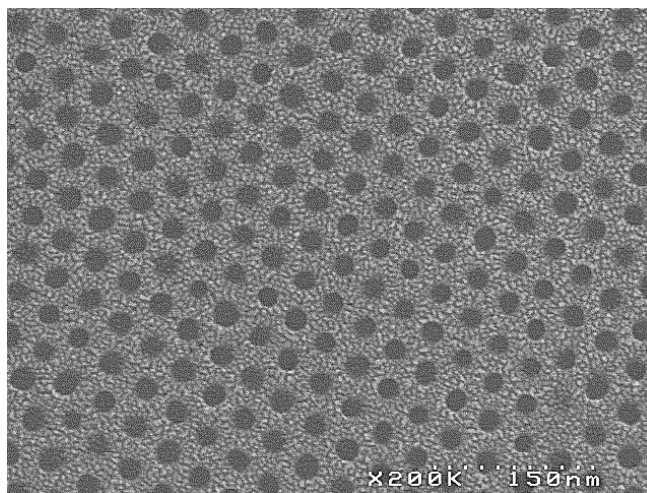
FIGURE 10.2 – Impact du temps de recuit sur la dispersion de CD des copolymères à blocs.[Guarini 2002]

La dispersion de CD importante mesurée en vue de dessus des copolymères à blocs PS-b-PMMA vient du fait que la morphologie des domaines de PMMA ne sont pas exactement cylindriques (fig.3).

FIGURE 10.3 – Observation FIB-STEM du PS après retrait du PMMA par acide acétique et plasma de H_2 .

Une idée afin de réduire cette dispersion de CD est de facetter le sommet des motifs de PS pendant ou après le retrait du PMMA. Traditionnellement, le PMMA est dissout dans de l'acide acétique après une exposition aux UV ayant servi à affaiblir les chaînes. Développer un procédé de gravure plasma du PMMA permet simultanément de simplifier le procédé actuel et de facetter le masque de PS afin de réduire la dispersion de CD, ce qu'une reconstruction de surface UV + acide acétique ne fait pas.

Un plasma à chimie réductrice à base d'hydrogène peut être utilisé à cet effet. La gravure est contrôlée par le flux d'hydrogène atomique, ce dernier pouvant être augmenté par l'ajout de N_2 au mélange des gaz. Les ions $N_xH_y^+$ permettent d'une part de retirer efficacement le squelette carboné pauvre en oxygène laissé par l'action de H au fur et à mesure de sa formation et de facetter le sommet du masque de PS par pulvérisation chimique d'autre part. Une pression élevée permet à la fois d'augmenter le flux de radicaux (responsables de la gravure du PMMA) et de réduire le flux d'ions au niveau du wafer (responsables de la gravure du PS) à puissance source fixée. Augmenter la puissance source augmente le flux de radicaux mais aussi le flux d'ions et par conséquent le facetage du PS. L'augmentation de l'énergie des ions ne permettant qu'un contrôle insatisfaisant du facetage, c'est l'augmentation de la concentration en N_2 qui apporte un contrôle fin de ce dernier.

FIGURE 10.4 – Vue SEM de dessus du PS après retrait du PMMA en plasma de H_2N_2 CW.

Ainsi, un plasma de H_2N_2 permet de graver le PMMA en conservant une épaisseur de masque de PS supérieure à 30 nm et de réduire de environ 4 nm à environ 2.5 nm la dispersion de CD des copolymères à blocs (fig.4).

Suite à cette étape de retrait du PMMA par plasma, une proportion importante des trous du masque de PS ne sont pas transférés dans le substrat. Il a été possible de réaliser une cartographie de ces défauts par plasma de CF_4 (gravant en une seule étape la couche de neutralisation et le substrat en Silicium lorsque celui-ci est exposé, cf. fig.5a). La défectivité observée provient de résidus de PS au sein du domaine de PMMA (fig. 5b).

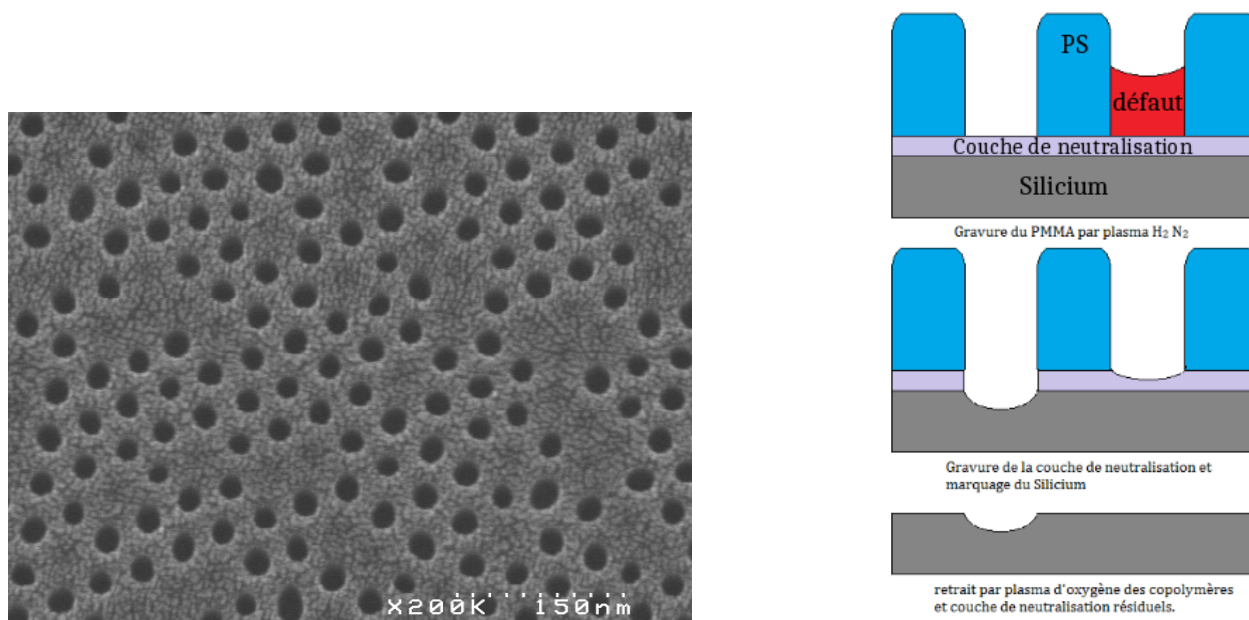


FIGURE 10.5 – Principe de la méthode d’analyse de la défectivité et vue SEM du Silicium

Ces résidus de PS sont rencontrés dans deux configurations principalement : sous-jacent au PMMA (ce qui empêche tout transfert de motif satisfaisant), ou bien insérés dans le domaine, introduisant ainsi un retard dans la gravure qui peut résulter en un transfert échoué ou en un transfert avec des dimensions très éloignées de la moyenne)(fig. 6).

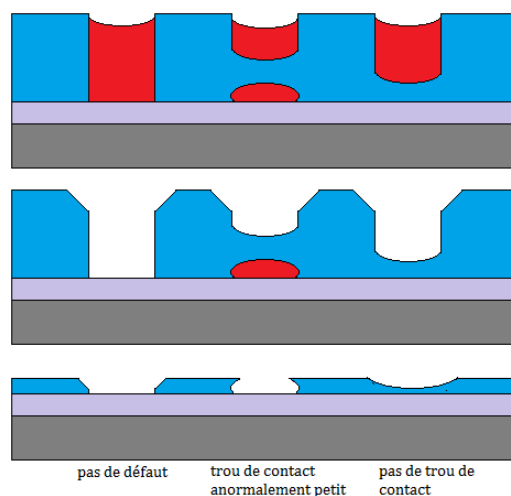


FIGURE 10.6 – Schéma représentant les types de défauts rencontrés

Afin de s'affranchir au maximum de ce type de défaut, un plasma de H_2N_2 synchronisé pulsé avec une énergie de bombardement ionique très élevée mais un flux ionique faible présente l'avantage d'une vitesse de gravure verticale du PS suffisamment élevée (permettant ainsi de graver les défauts potentiellement rencontrés) tout en maintenant une vitesse de gravure latérale du PS faible (peu de chimie). L'inconvénient de cette approche est que la faible sélectivité entre le PS et le PMMA qui empêche le retrait du PMMA par ce type de plasma sans endommager excessivement le masque de PS. Afin de retirer la majorité du PMMA, un bain d'acide acétique est utilisé (sans exposition UV) ; les résidus de PS et de PMMA éventuels ainsi que la couche de neutralisation sont gravés à l'aide du même plasma de H_2N_2 synchronisé pulsé. Les dispersions de CD obtenues sont inférieures à l'incertitude de nos mesures (< 2 nm), l'agrandissement du diamètre des trous est de l'ordre de nanomètre (fig. 7a) et la consommation du masque de PS restante est suffisamment faible pour les étapes de transferts ultérieures (fig. 7b).

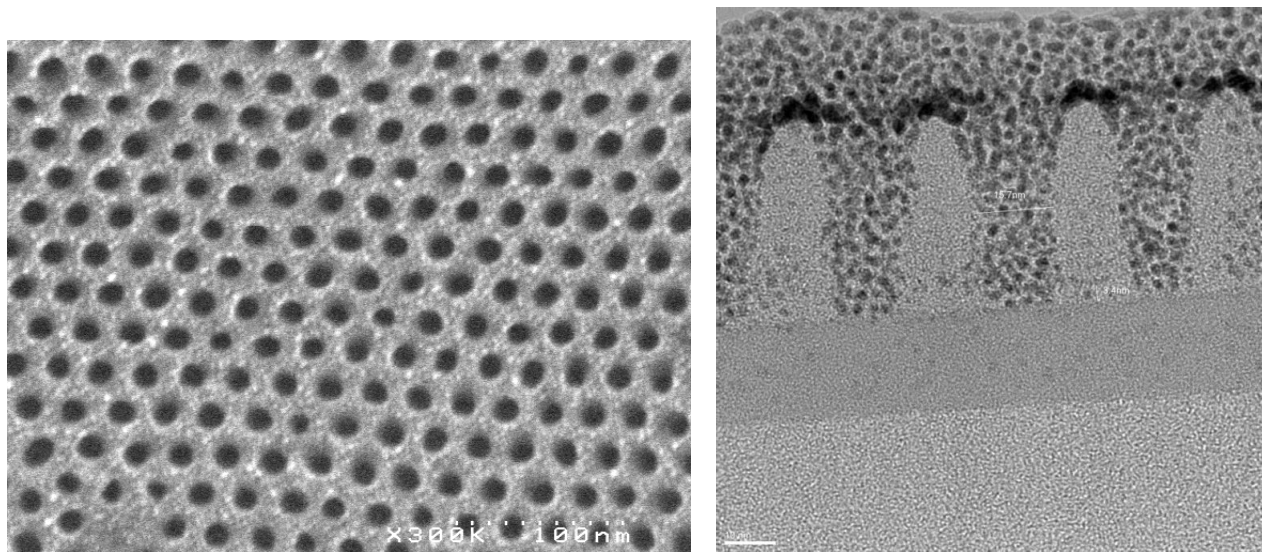


FIGURE 10.7 – Observation SEM du PS après retrait du PMMA par acide acétique et plasma de H_2N_2 pulsé .

Plusieurs types de masques (SiO_2 , $Si - ARC/SOC$) ont été utilisés afin de transférer les motifs du masque de PS dans du Silicium (fig.8 et 9).

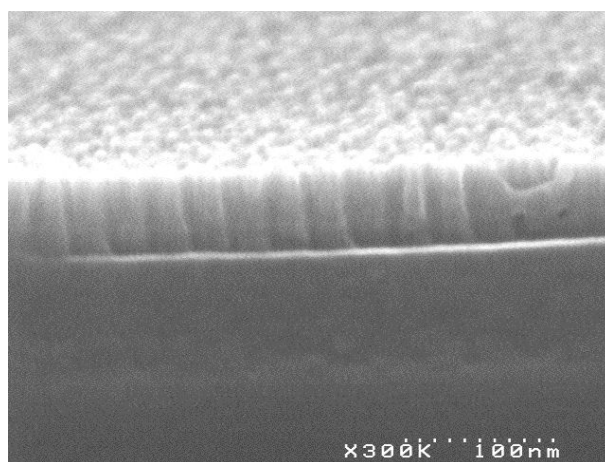


FIGURE 10.8 – Observation SEM du Si-ARC après acide acétique et plasma de H_2N_2 pulsé .

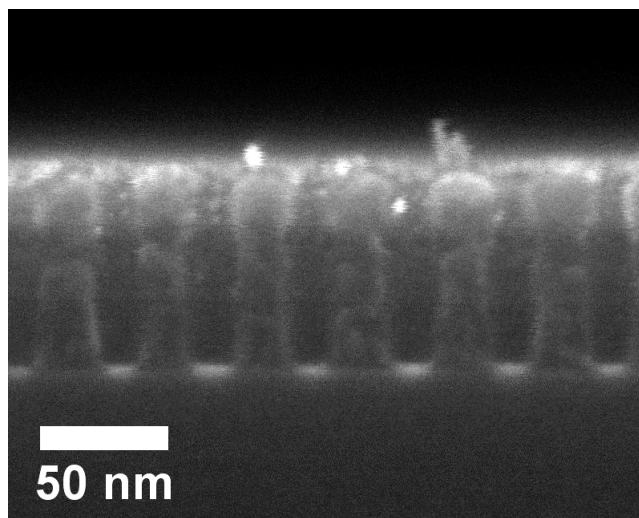


FIGURE 10.9 – Observation SEM du SOC après transfert

Dans le cas pratique de la gravure de trous de contact, ce n'est pas du Silicium mais de l'oxyde de Silicium qui est gravé. L'épaisseur du masque de PS restante après l'étape de gravure de la couche de neutralisation est donc cruciale puisque c'est elle qui va déterminer la profondeur du transfert dans le SiO_2 et la qualité de ce dernier (défectivité, excentricité, homogénéité des profondeurs des motifs, contrôle des dimensions, etc...). Un plasma de CF_4 pur permet une bonne fidélité des motifs ainsi qu'une défectivité (trous non transférés) nettement plus faible que les plasmas plus polymérisant tels que CH_2F_2 . Avec des diamètres de trous aussi faibles, les rapports d'aspect peuvent être très élevés, les plasmas synchronisés pulsés peuvent alors jouer un rôle très intéressant.

Pour conclure, la totalité du procédé est fortement dépendante des résultats des deux premières étapes, spécifiques au DSA : il est crucial de conserver une bonne épaisseur de masque avec un bon contrôle de CD et, dans le cas spécifique du PS-*b*-PMMA, de parvenir à graver les résidus de PS au sein des cylindres de PMMA. Les deux différents procédés de gravure que nous avons pu développer au cours de cette thèse vont dans ce sens.

Annexes

Le but des annexes qui vont suivre est de présenter de façon la plus didactique possible au lecteur les concepts et outils que j'ai dû utiliser ou développer pour reconstruire des images SEM et obtenir les résultats présentés à la fin du chapitre 4. Ces résultats et explications sont en annexes car elles sortent largement du cadre de cette thèse et du domaine de la gravure plasma. Nous allons donc dans l'ordre parler de :

1. L'aliasing et les techniques d'anti-aliasing
2. La reconstruction d'image et les algorithmes de super-résolution
3. Anti-aliasing ou résolution ?

Annexe A

Aliasing et anti-aliasing

Le but de cette annexe est d'introduire le lecteur aux concepts d'aliasing et de lui présenter les différentes techniques d'anti-aliasing existantes ainsi que leurs forces et faiblesses.

La plupart des termes techniques utilisés dans cette annexe proviennent de l'anglais et il n'existe pas toujours d'équivalents exacts en français (ou bien non usités). L'objectif premier de cette annexe n'est pas de faire un cours mais de donner au lecteur suffisamment de ressources pour mener ses propres recherches ; dans ce sens, nous utiliserons les termes les plus fréquemment utilisés afin de faciliter ces recherches.

Une grande partie du matériel qui va suivre provient des sites Beyond3d.com et des blogs personnels de Timothy Lottes (<http://timothylottes.blogspot.fr>) et de John Hable (<http://www.filmicworlds.com>) dont nous recommandons la lecture : ils font une excellente introduction.

A.1 Traitement du signal et aliasing

A.1.1 Qu'est ce que l'aliasing ?

L'aliasing en traitement du signal réfère au cas où un signal d'une fréquence prend l'apparence d'un autre signal de fréquence différente. La raison fondamentale pour laquelle l'aliasing existe est le fait qu'en temps discret une fonction (sinusoïde par exemple) n'est pas une fonction unique en fréquence. Ainsi, toutes les sinusoïdes de fréquences $\omega + 2k\pi$ sont identiques quelque soit l'entier relatif k . Par exemple :

$$\cos(n \cdot \frac{\pi}{4}) = \cos(n \cdot \frac{\pi}{4} + 2\pi n) = \cos(n \cdot \frac{9\pi}{4})$$

parce que l'indice d'échantillonnage n est toujours un entier. Cette propriété ne s'étend pas aux sinusoïdes en temps continu car le temps n'est pas limité aux valeurs entières. Les sinusoïdes en temps discret sont uniques sur un intervalle de fréquence de 2π , ce qui limite en pratique les fréquences en temps discret utilisées à l'intervalle $-\pi < \omega < \pi$.

L'aliasing d'un signal apparait donc lorsqu'on échantillonne ou convertit un signal continu en un signal discret.

Considérons deux sinusoïdes en temps continu : $x_1(t) = \cos(\frac{\pi}{2}t)$ et $x_2(t) = \cos(\frac{9\pi}{2}t)$.

Les fréquences de ces deux fonctions sont bien distinctes et donc, les fonctions sont distinctes. Pourtant, si elles sont échantillonnées à intervalles de $T_s = 0.5$ secondes, alors :

$$x_1[n] = x_1(0.5n) = \cos(n \cdot \frac{\pi}{4})$$

$$x_2[n] = x_2(0.5n) = \cos(n \cdot \frac{9\pi}{4})$$

La fréquence en temps discret de $x_1[n]$ et $x_2[n]$ diffèrent de 2π et par conséquent, $x_1[n] = x_2[n]$. La fonction $x_2(t)$ apparaîtra donc identique à $x_1(t)$ si échantillonnée à intervalles de 0.5 sec.

Le problème vient du fait qu'il n'existe aucun moyen alors de distinguer les deux sinusoïdes d'origine et de déterminer l'amplitude et la phase à assigner aux signaux discrets si nous essayons de reconvertir en signaux continus.

A.1.2 Comment réduire l'aliasing ?

Une méthode commune pour empêcher le phénomène d'aliasing est de limiter la portée de l'intervalle où l'on définit la fonction en temps continu de telle sorte qu'il y ait une correspondance unique entre les fréquences discrètes et continues. Par exemple, si l'intervalle $-\pi < \omega \leq \pi$ est utilisé pour la pulsation (fréquence) en mode discret, alors l'intervalle de fréquences en mode continu sera $-\frac{f_s}{2} < f \leq \frac{f_s}{2}$ où $f_s = \frac{1}{T_s}$ est la fréquence d'échantillonnage en Hertz puisque $\omega = 2\pi f_s$.

Ceci introduit l'un des résultats du théorème d'échantillonnage de Nyquist : il existe une correspondance unique entre une fonction en temps discret et en temps continu (pas d'aliasing) si la fréquence d'échantillonnage choisie est supérieure strictement à deux fois la fréquence en temps continu la plus élevée composant le signal. Dans ce cas, il devient possible de reconstruire de manière unique le signal continu à partir de ses valeurs échantillonnées.

En pratique cependant, la présence de bruit et autres interférences rend impossible la plupart du temps de connaître à l'avance la fréquence la plus élevée composant le signal en temps continu. C'est pourquoi un filtre en temps continu passe-bas est appliqué aux données avant leur échantillonnage pour limiter la bande passante à la largeur désirée. On appelle ce dernier un filtre d'anti-aliasing.

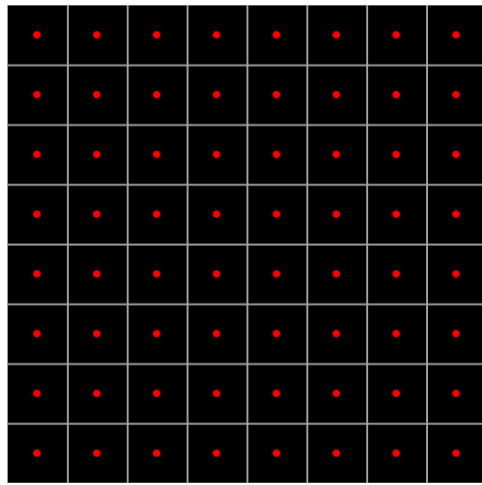
A.1.3 Cas particulier des images

Dans le cas de la génération d'images, le terme d'aliasing a un sens bien plus spécifique et se rapporte à toute une famille d'artefacts indésirables qui peuvent apparaître lorsqu'une scène est rendue et affichée sur un support constitué d'une grille fixe de pixels.

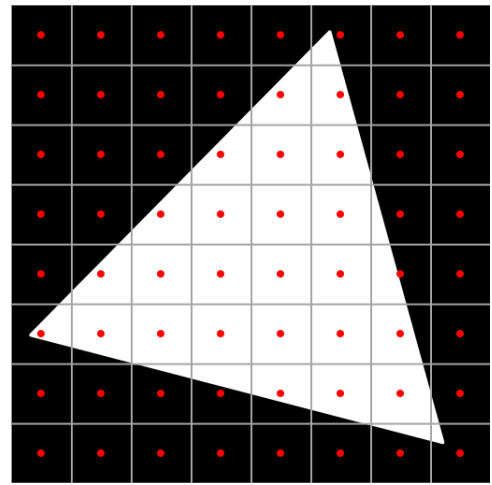
Les illustrations et informations qui vont être données par la suite proviennent en grande majorité du site beyond3d (<http://www.beyond3d.com/content/articles/122/1>) dont nous recommandons la lecture à toute personne souhaitant s'informer sur le rendu 3D en général.

Dans ce cas précis, la scène 3D (l'objet et son environnement dont une image est prise) est le signal continu et c'est la détermination des couleurs de chaque pixel qui échantillonne le signal afin de générer un rendu en sortie. Le rôle des méthodes d'anti-aliasing est de faire en sorte que ce rendu soit aussi semblable à la scène d'origine que possible sur une grille donnée de pixels, tout en minimisant les artefacts visuels.

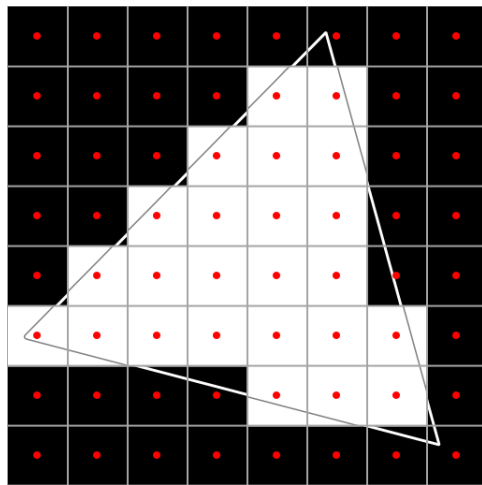
La figure 1 illustre un cas d'aliasing sur une scène constituée d'un seul triangle blanc sur fond noir. Durant l'étape de rasterisation (où l'image vectorielle est convertie en image matricielle) du rendu, le centre de chaque pixel est échantillonné : s'il est inclus dans le triangle, le pixel en entier sera blanc, noir dans le cas contraire. Il en résulte d'un effet de crénelage très marqué qui est un des cas d'aliasing les plus connus. Un filtre d'anti-aliasing parfait dans ce contexte déterminerait pour chaque pixel la proportion de son aire qui est couverte par le triangle. Si le pixel est couvert à moitié, alors la couleur de ce dernier sera 50% noire et 50% blanche (soit un gris moyen). Une couverture moindre correspond à une couleur plus sombre et vice-versa. Malheureusement, les calculs requis sont très lourds, et pour le domaine des graphismes en temps réel, des méthodes approchant ce rendu ont été développées et nous allons nous intéresser à certaines.



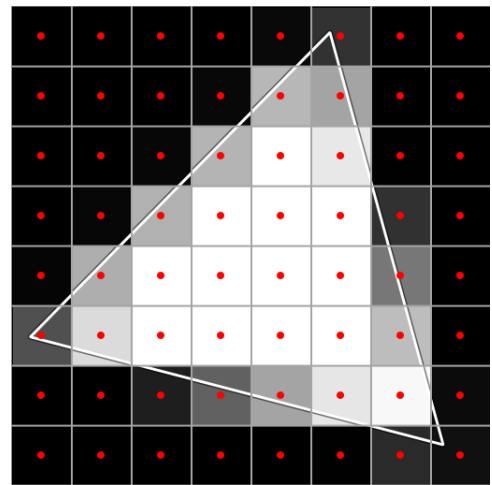
(a) grille 8x8 avec centres marqués



(b) grille 8x8 avec triangle



(c) grille 8x8 avec triangle rasterisé



(d) grille 8x8 avec parfait anti-aliasing sur le signal de sortie

FIGURE A.1 – Illustration du problème

A.2 Différents types d'aliasing en rendu de scène 3D

Si tous les cas d'aliasing trouvent leur origine dans le problème d'échantillonnage consistant à représenter un signal continu sur une grille fixe à nombre de pixels limités, le détail de comment chacun de ces artefacts apparaissent est très utile afin de mieux déterminer quelle technique d'anti-aliasing est efficace contre tel ou tel type d'aliasing. En effet, comme il sera montré plus tard, certaines méthodes peuvent gérer parfaitement un aliasing géométrique (figure 1) mais échouer sur d'autres artefacts. Ces derniers ont été regroupés en 5 catégories en fonction des circonstances dans lesquelles ils apparaissent lors du rendu d'une scène. Enfin, tous ces artefacts ne sont pas rencontrés dans une image SEM, nous verrons lesquels peuvent être problématiques dans le cas qui nous intéresse. La figure 2 illustre ces derniers par un exemple rendu via OpenGL (qui peut être téléchargé ici : <http://blog.metaclassofnil.com/?p=444>).

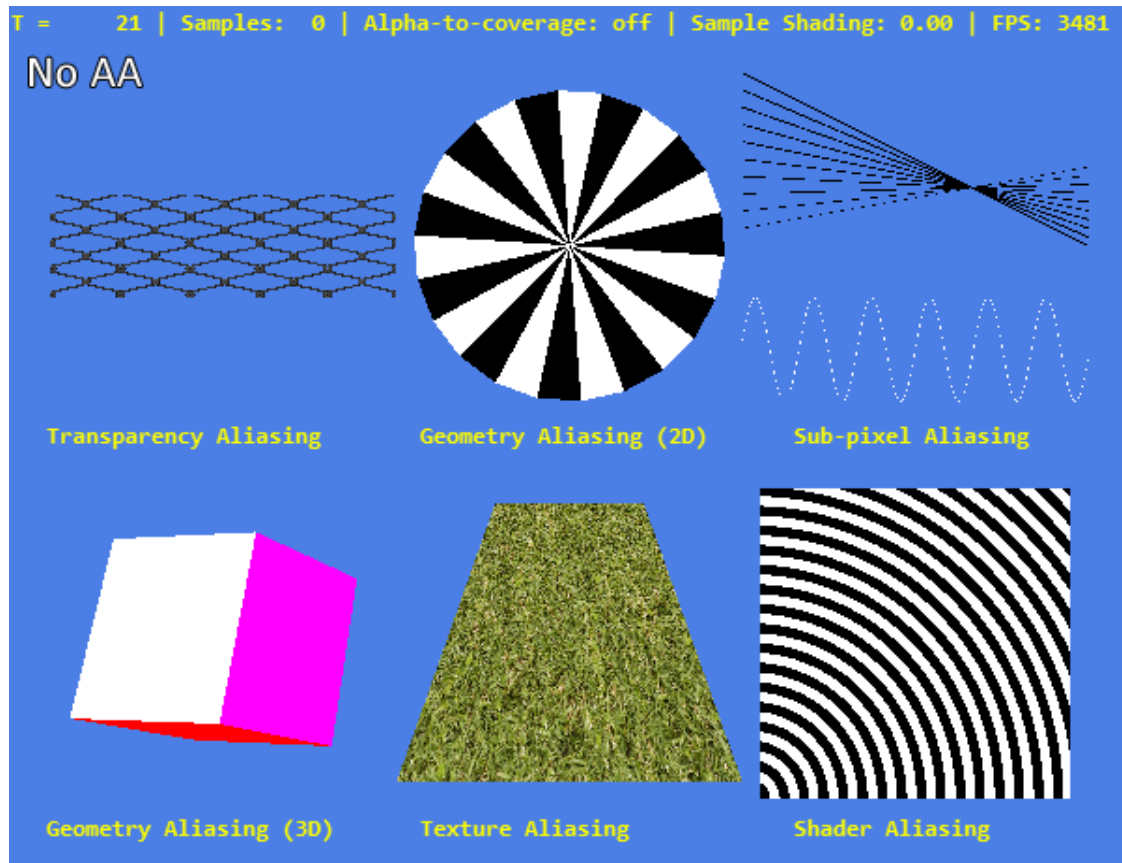


FIGURE A.2 – Les différents types d'aliasing. D'en haut à gauche à en bas à droite : a) Un seul rectangle aligné avec l'écran avec une texture partiellement transparente. (b) Un éventail constitué de triangles blancs puis noirs alignés avec l'écran. (c) De multiples lignes noires d'épaisseurs variant de 1 pixel (en haut) à 0.4 pixel (en bas), et une ligne sinusoïdale blanche d'épaisseur 0.5. (d) Un cube avec 6 faces colorées non ombrées. (e) Un plan incliné avec une texture haute fréquence (de l'herbe ici). (f) Un rectangle aligné avec l'écran dont la couleur de chaque pixel (déterminée par un pixel shader) est calculée selon une fonction sinus.

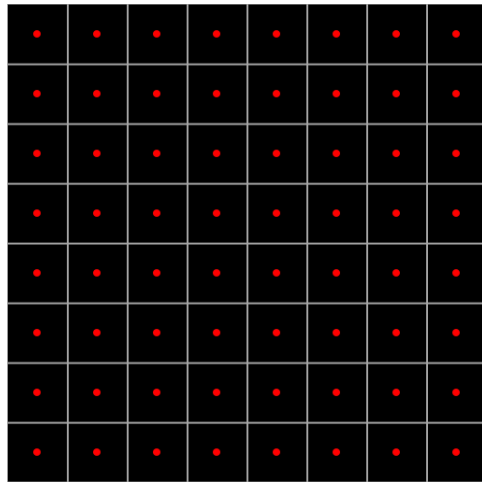
A.2.1 Aliasing géométrique

Le type le plus fréquent d'aliasing (celui présenté plus tôt) est l'aliasing géométrique. Il apparait lorsqu'une primitive d'une scène (le triangle dans l'exemple donné plus tôt) recouvre partiellement un pixel sans que cela ne soit pris en compte par le procédé de rendu. On le retrouve sur la quasi-totalité des structures à observer en SEM.

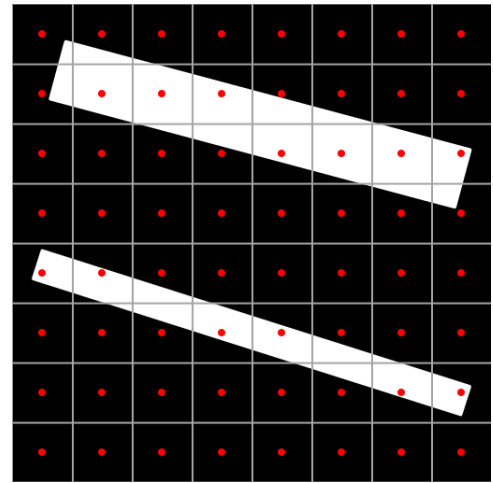
A.2.2 Aliasing de transparence

L'aliasing de transparence apparaît lorsque les primitives sont partiellement transparentes. Sur la figure 2, un simple rectangle est rendu, rempli avec une texture partiellement transparente qui laisse apparaître les mailles d'un réseau. Comme cette texture n'est qu'une grille fixe de pixels elle-même, elle doit être échantillonnée à chaque position de pixel de l'image, et pour chacune de ces positions, la décision si la texture doit être transparente ou non doit être faite. Le résultat est un effet très similaire à celui rencontré avec des géométries pleines. Comme ces situations ne se rencontrent généralement pas en imagerie SEM, ce type d'aliasing n'est mentionné qu'à des fins d'exhaustivité.

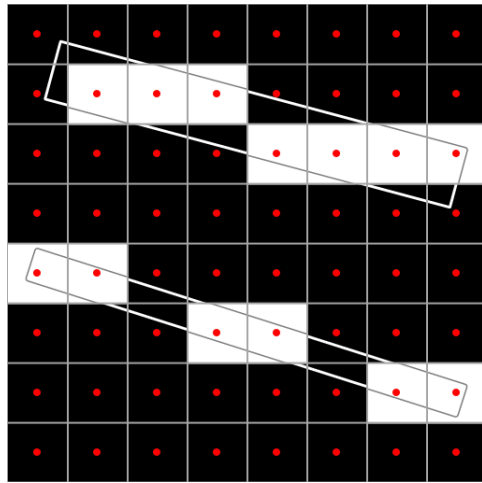
A.2.3 Aliasing au niveau des sous-pixels



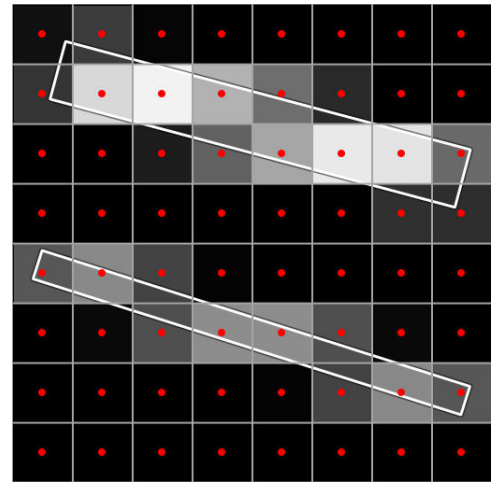
(a) grille 8x8 avec centres des pixels marqués



(b) grille 8x8 avec deux segments



(c) grille 8x8 avec les segments rasterisés sans anti-aliasing



(d) grille 8x8 avec anti-aliasing « parfait »

FIGURE A.3 – Illustration de l'aliasing au niveau des sous-pixels

Sous-genre d'aliasing géométrique, ce type d'aliasing au niveau des sous-pixels mérite une attention particulière car les méthodes d'anti-aliasing analytiques que nous allons présenter ont d'énormes difficultés avec ce type bien spécifique. Cet aliasing apparaît lorsque la structure qui doit être rasterisée (passer d'une image vectorielle à une représentation matricielle) est représentée par moins d'un pixel unique sur la grille du

framebuffer (littéralement « tampon de trame », zone mémoire stockant l'image avant de pouvoir l'afficher). Il est très fréquent d'en voir pour des objets très fins comme des lignes, pointes, etc... Sur la figure 3, la ligne supérieure est large d'un pixel et bien que l'effet d'escalier typique de l'aliasing géométrique soit visible après rasterisation, le résultat a la forme générale souhaitée. La ligne inférieure par contre ne fait qu'un demi-pixel de large, ce qui fait que lors de la rasterisation, certaines colonnes de pixels n'ont aucun centre de pixel inclus dans la ligne, ce qui provoque des discontinuités dans la ligne affichée. C'est également ce qui est observé pour les lignes droites et la sinusoïde de la figure 2.

A.2.4 Aliasing de texture

L'aliasing de texture survient lorsqu'une texture haute fréquence n'est pas suffisamment échantillonnée, principalement dans des cas très anisotropes comme lorsque la surface est quasi perpendiculaire à l'écran. Ces artefacts sont visibles sous la forme de clignotement et instabilités des pixels en mouvement. On ne les distingue donc pas directement dans des images fixes comme les images SEM mais les instabilités des pixels font que les couleurs de ces derniers sur l'image fixe n'est pas toujours celle qu'ils auraient dû avoir à cause de cet artefact.

Dans le cas particulier d'image SEM en vue de dessus, les flancs d'un motif vertical (un trou, une tranchée) sont quasi perpendiculaires à l'écran et il est très difficile de garantir l'immobilité de la surface à imager pendant toute la durée d'un scan. Cet artefact risque donc d'avoir une contribution dans la détérioration des images SEM.

A.2.5 Shader (nuanceur) aliasing

Un shader (nuanceur en français selon Wikipédia) est un programme en charge d'une partie du procédé de rendu d'une scène. Les *vertex shaders* manipulent les vecteurs et points définissant les différentes primitives d'une scène, tandis que les *pixels shaders* eux récupèrent ces données pour les cartographier sur la grille de pixels et déterminer la couleur de chacun. Le *shader aliasing* apparaît lorsqu'un *pixel shader* génère un résultat souffrant d'aliasing. Cet effet est visible sur la figure 2 où le shader évalue la couleur des pixels par une fonction sinus sur leurs coordonnées (valeur négative = noir, valeur positive = blanc). Cet effet ne devrait pas être rencontré dans le cas d'une image SEM.

A.3 Techniques d'anti-aliasing à échantillonnage

À présent que les différents types d'artefacts liés à l'aliasing ont été décrits, détaillons les méthodes d'anti-aliasing qui ont pu être développées jusqu'à présent. Il en existe deux catégories dans l'ensemble : celles qui réduisent l'aliasing en augmentant le taux d'échantillonnage durant le rendu, et celles qui analysent et retraitent les images générées a posteriori. La deuxième catégorie est certes la plus intuitive à implémenter dans le cas d'images SEM à retraiter, nous allons toutefois décrire la première catégorie car ces techniques constituent une bonne introduction et peuvent le cas échéant se montrer utiles (bien qu'au prix d'un effort supplémentaire dans notre cas particulier).

A.3.1 Le principe

Considérons à nouveau l'exemple du triangle dans une grille de 8x8 pixels. Le problème avec les techniques de rendu classiques est que seul le centre des pixels est utilisé pour l'échantillonnage, ce qui cause un effet de crénelage très prononcé pour tout ce qui n'est ni complètement horizontal ni complètement vertical. D'un autre côté, calculer la couverture exacte de chaque pixel n'est pas faisable rapidement vu la quantité de pixels sur nos écrans. Dans notre cas où l'exécution en temps réel n'est pas une contrainte, cela reste faisable mais comme il sera vu plus tard, ce n'est pas nécessaire.

Une solution simple et intuitive serait d'augmenter le nombre d'échantillons pris par pixel. La figure 4 illustre cette idée.

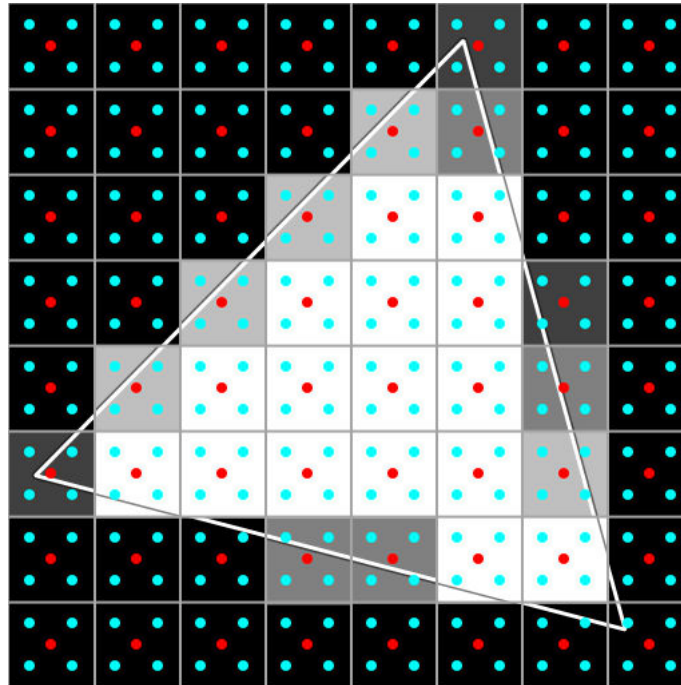


FIGURE A.4 – Triangle rastérisé avec quatre échantillons ordonnés par pixel

Les centres des pixels sont marqués en rouge et quatre positions différentes marquées en cyan sont échantillonnées par pixel. Si le triangle ne couvre aucun de ces points, le pixel est noir. S'il les couvre tous, le pixel est blanc. Si seulement certains de ces points sont recouverts, alors le pixel est éclairci en proportion : chaque point recouvert augmente de 25% la quantité de blanc (25% blanc et 75% noir pour un seul point, 50/50 pour deux points, 75% blanc et 25% noir pour trois points). Cette idée simple est la base de toutes les méthodes d'anti-aliasing basées sur l'échantillonnage. On peut remarquer que si le nombre d'échantillons par pixel tend vers l'infini, le résultat converge vers l'exemple d'anti-aliasing « parfait » montré en figure 2. Augmenter le taux d'échantillonnage améliore la qualité de l'image mais augmente également la charge de calcul à faire. A titre d'ordre de grandeur, aujourd'hui les PC les plus performants chez les particuliers peuvent gérer jusqu'à 8 ou 16 échantillons par pixel en temps réel.

Toutefois, comme on va le voir, la position des échantillons, leur type ainsi que leur configuration influent sur la qualité des résultats.

A.3.2 La position des échantillons

Surtout lorsque le nombre d'échantillons par pixel est bas (2 ou 4), la position de ces derniers au sein du pixel a un impact important sur le résultat. Dans l'exemple précédent, les échantillons sont positionnés comme s'ils étaient le centre des pixels d'une image quatre fois plus grande (16x16 au lieu de 8x8). C'est intuitif et facile à implémenter par exemple en faisant le rendu d'une image plus large. Cette méthode est connue sous le nom de « *ordered grid anti-aliasing* » (OGAA), aussi appelée parfois downsampling (particulièrement si la résolution rendue est supérieure à la résolution native de l'écran). C'est pourtant loin d'être une solution optimale dans la plupart des cas (notamment les cas quasi-verticaux/horizontaux pour lesquels l'aliasing est particulièrement évident).

La figure 5 illustre pourquoi cela se produit et montre comment le seul fait de tourner la grille d'échantillonnage permet d'atteindre un bien meilleur résultat :

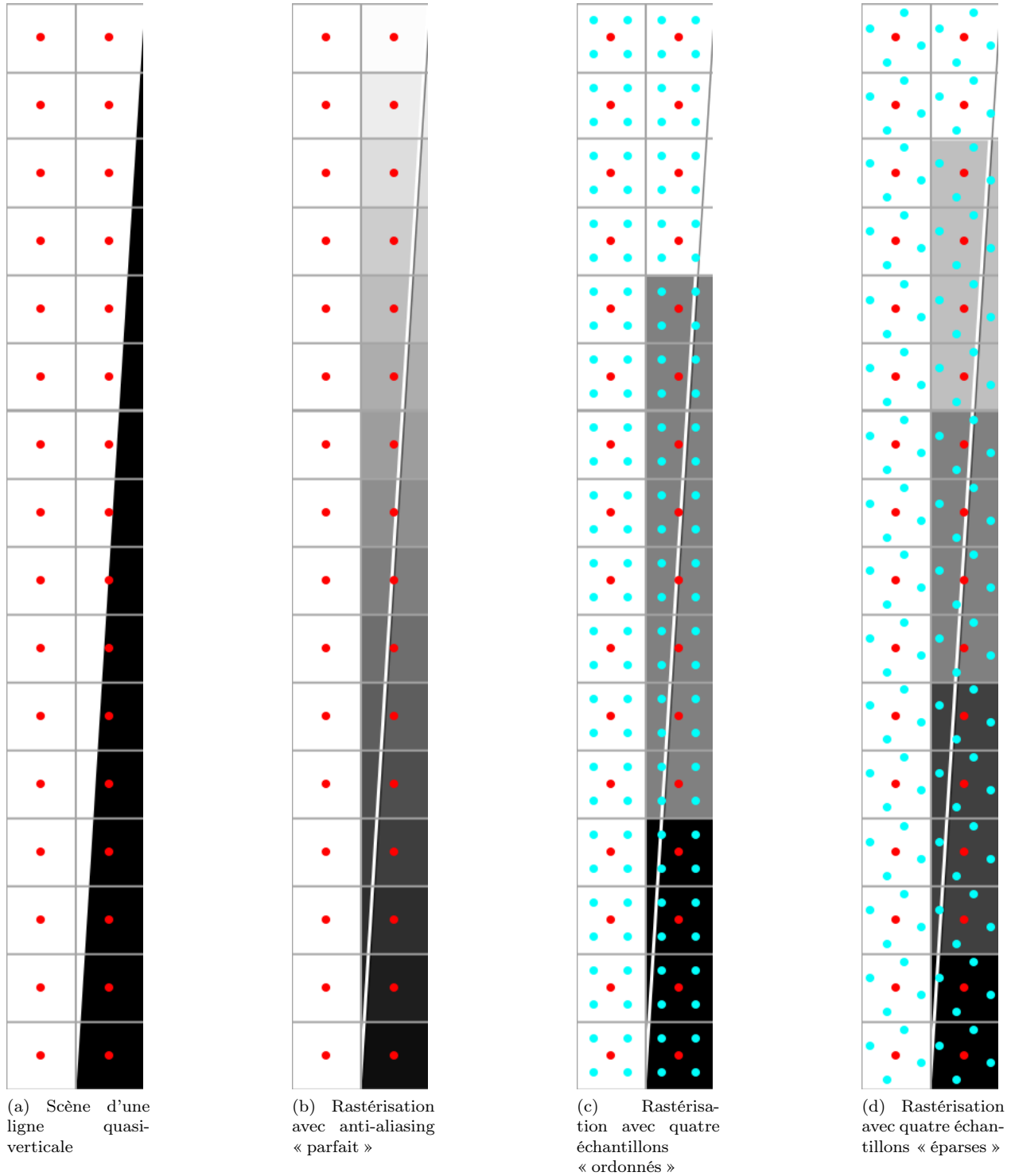


FIGURE A.5 – Cas d'une ligne quasi-verticale

Dans ce cas particulier, on voit que la rastérisation avec une grille ordonnée ne produit que 3 tons de gris : noir, blanc et 50/50. Ce problème peut être évité en repositionnant les échantillons dans chaque pixel, le résultat présentant alors 5 différents tons de gris (0%, 25%, 50%, 75%, 100% de blanc).. Les positions idéales pour l'anti-aliasing sont éparses : pour N échantillons, aucun échantillon ne doit partager la même colonne,

ligne ou diagonale qu'un autre dans une grille $N \times N$. Les configurations possibles sont donc les solutions du « problème des N reines » (cf. <http://zanotti.univ-tln.fr/algo/REINES.html>). Les méthodes qui utilisent ces grilles sont appelées *sparse grid anti-aliasing* (SGAA).

A.3.3 Types d'échantillons

La plus évidente des approches basées sur l'échantillonnage est d'effectuer tous les calculs qui seraient effectués pour un pixel « réel » pour chacun des échantillons. Si c'est très efficace pour retirer tous les types d'artefacts dus à l'aliasing, c'est aussi très lourd en temps de calcul (augmente l'ombrage des pixels, la rasterisation, la bande-passante mémoire et la quantité de mémoire nécessaires par un facteur N pour N échantillons...). Ces techniques sont appelées *super-sampling anti-aliasing* (SSAA).

Une optimisation du super-sampling appelée *multi-sample anti-aliasing* (MSAA) a été introduite au sein des GPU : contrairement au cas du SSAA, les intensités ne sont calculées qu'une seule fois par pixel avec le MSAA. Par contre, les profondeurs sont calculées une fois par échantillon, ce qui permet d'atteindre un niveau de qualité équivalent au SSAA vis-à-vis des formes géométriques à un coût en performance bien moindre. Toutefois, dû à la façon dont l'échantillonnage est optimisé, MSAA ne peut pas adresser directement l'aliasing de texture, transparence ou shader.

D'autres variations autour du même principe ont été proposées par les fabricants de GPU depuis 2006, nous n'en parlerons pas ici.

A.3.4 L'aggrégation d'échantillons

Comment tous ces échantillons sont-ils rassemblés pour donner une couleur finale à chaque pixel ? Différents filtres d'aggrégation sont présentés sur la figure 6. Les points cyan sont toujours les échantillons, et le filtre jaune représente le filtre d'aggrégation des échantillons.

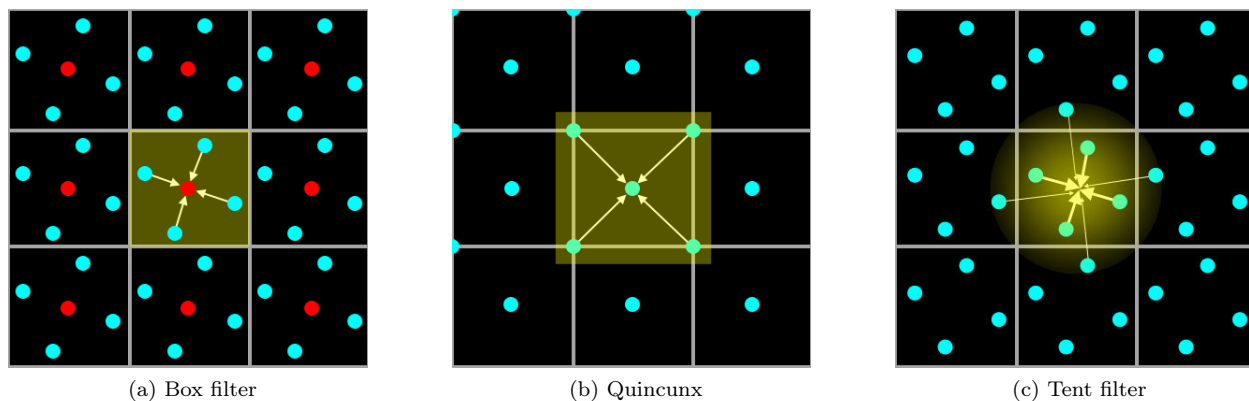


FIGURE A.6 – Filtres d'aggrégation

La technique par défaut et la plus commune est de simplement accumuler chaque échantillon au sein de chaque pixel avec des poids égaux. On appelle ce filtre « *box filter* » et est utilisé dans tous les algorithmes classiques de type MSAA.

Une autre approche nommée « *quincunx* » *anti-aliasing* consiste à considérer cinq échantillons par pixel : le centre + les quatre bords du pixel. Si cette méthode réduit efficacement l'aliasing, elle a le défaut de flouter l'image puisque les couleurs des pixels voisins sont prises en compte pour chaque pixel.

Une approche plus flexible a été introduite par AMD en 2007 dans leurs GPUs : l'aggrégation d'échantillons programmable. Celle-ci a été utilisée pour implémenter les modes d'aggrégations dits « *narrow tent* » et « *wide tent* ». Comme illustré sur la figure 6 à droite, ces filtres ne pondèrent pas équitablement les échantillons mais utilisent une fonction de pondération dépendante de la distance au centre du pixel. La différence entre « *narrow* » et « *wide* » dépend simplement de la taille du filtre utilisé. Toutes ces méthodes présentent au même titre que quincunx AA un compromis entre la netteté de l'image et la réduction de l'aliasing. Il est

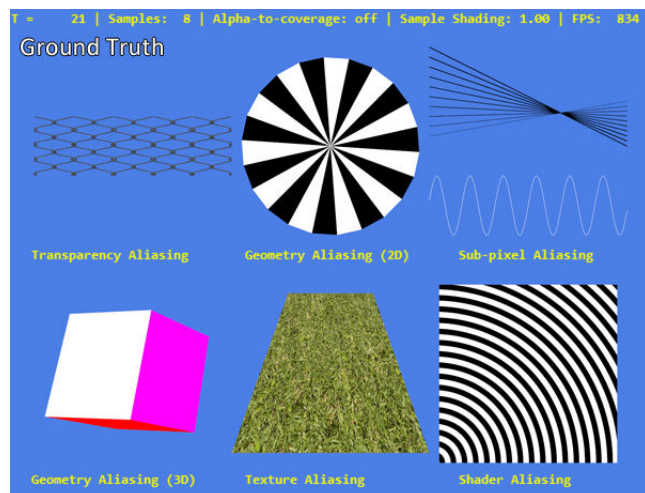
également possible de combiner ces méthodes d'aggrégation avec un nombre d'échantillons différents pour chacune d'entre elles (certains résultats seront présentés dans la comparaison générale de la figure 7).

A.3.5 Comparaison des techniques d'anti-aliasing par échantillonnage

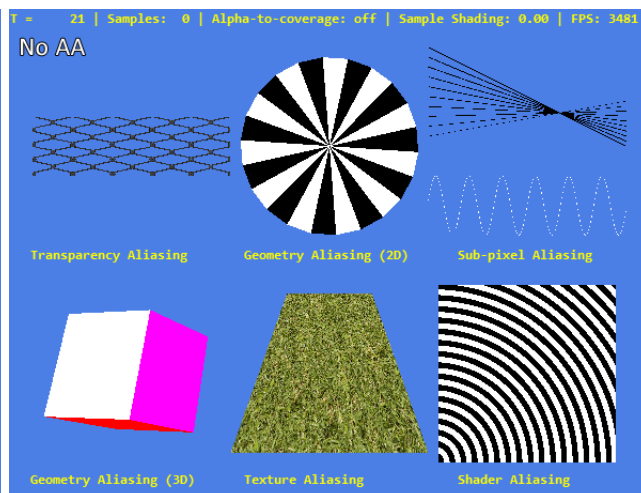
La figure 7 montre une comparaison de toutes les méthodes qui ont été présentées jusqu'à présent. L'image notée « vérité » ou « ground truth » n'est bien entendu pas la représentation idéale d'une scène mais celle qui s'en approche le plus. Dans ce cas, elle a été produite par combinaison de 8xSGSSAA (Sparse Grid Super Sampling Anti-Aliasing sur 8 échantillons par pixel) avec 4x4 OGSSAA (Ordered Grid Super Sampling Anti-Aliasing).

Les remarques que l'on peut faire sont les suivantes :

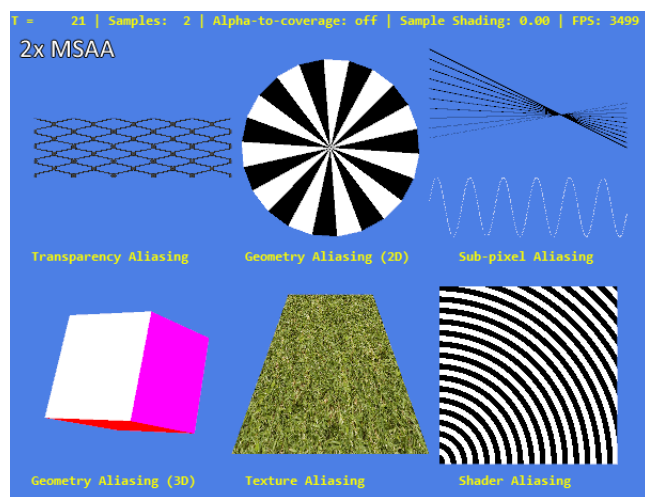
1. Pour l'aliasing géométrique, à échantillonnage comparable, SGMSAA et SGSSAA présentent une qualité comparable.
2. Dans tous les cas de MSAA, il n'y a pas d'anti-aliasing pour la transparence, les textures ou les shaders.
3. Les désavantages de l'échantillonnage ordonné (OG) sont facilement visibles si l'on compare 4xSGSSAA à 2X2 OGSSAA.
4. Lorsqu'il n'y a que 2 échantillons par pixel, OGSSAA est limité à un anti-aliasing soit purement horizontal (2x1) soit purement vertical (1x2), tandis qu'un cas épars (SG) couvre les deux cas dans une certaine mesure.
5. Toutes les méthodes d'anti-aliasing exploitant des filtres d'aggrégation différents du filtre « box » normal proposent de meilleurs résultats à échantillonnage comparable mais floute l'image en entier.
6. Toutes les méthodes par échantillonnage proposent d'aussi bons résultats pour un aliasing de sous-pixel que pour un aliasing géométrique. Ceci est à retenir pour les techniques d'anti-aliasing analytiques dont nous allons parler dans la section suivante.



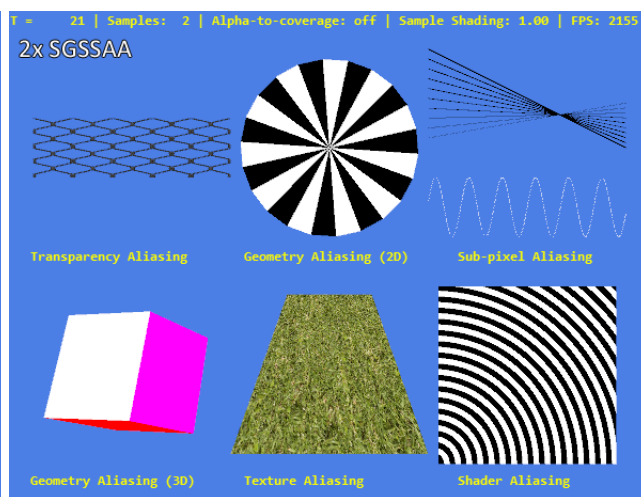
(a) vérité



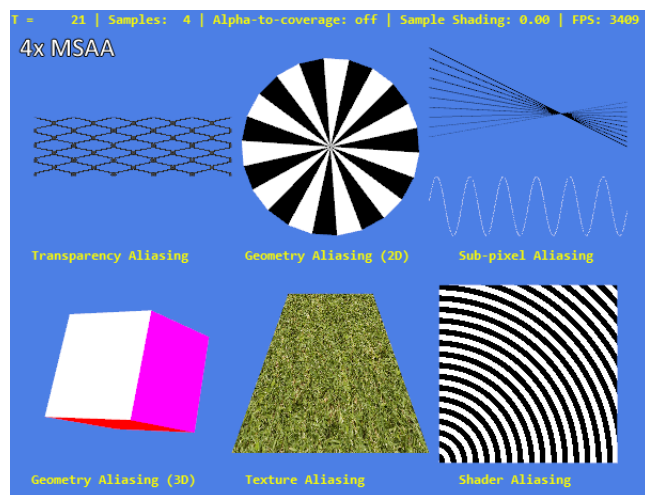
(b) pas d'anti-aliasing



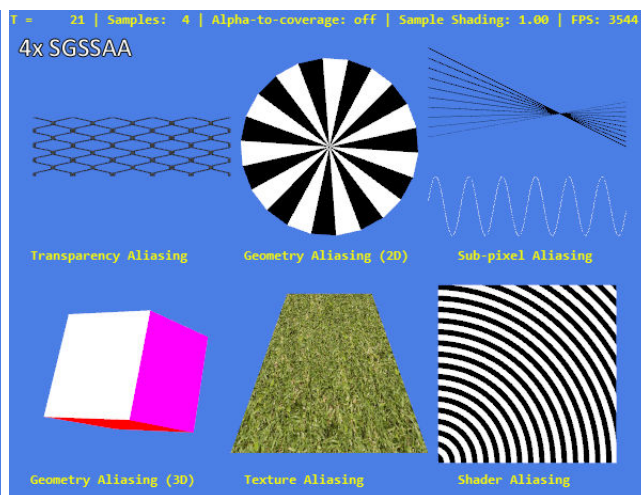
(c) 2x MSAA



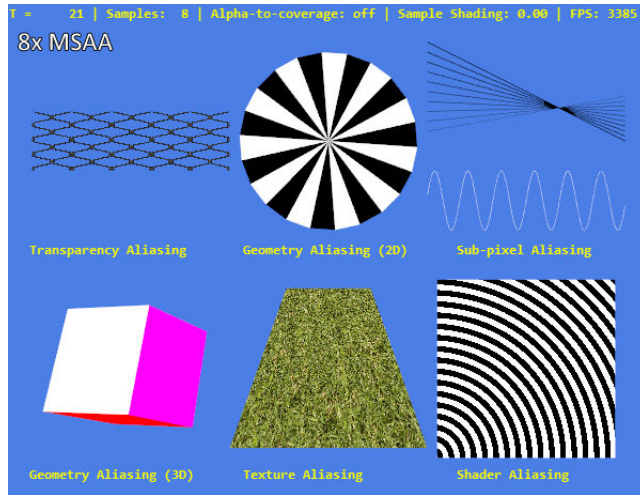
(d) 2x SGSSAA



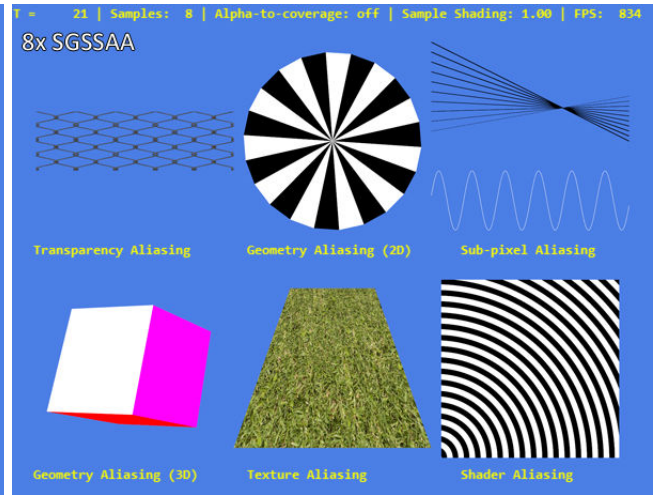
(e) 4x MSAA



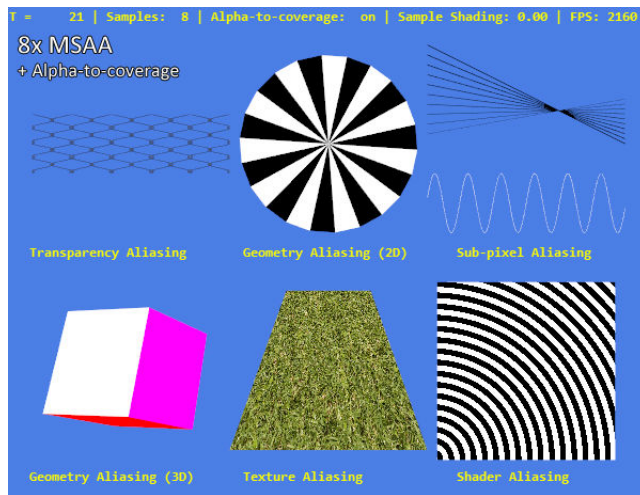
(f) 4x SGSSAA



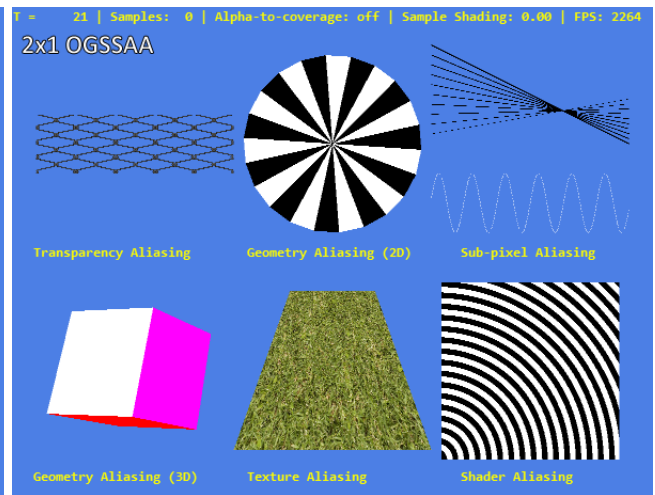
(a) 8x MSAA



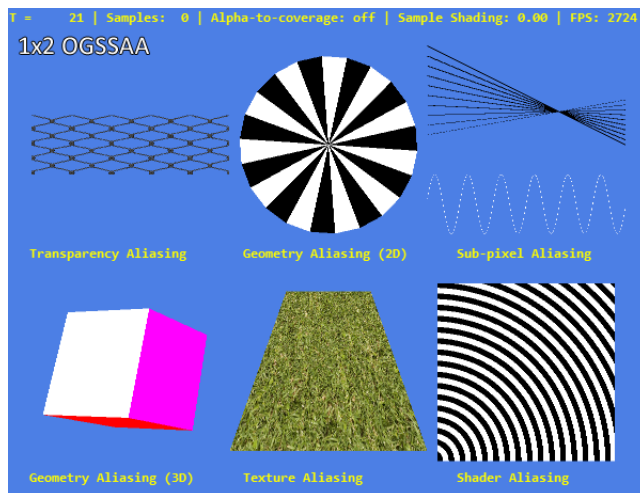
(b) 8x SGSSAA



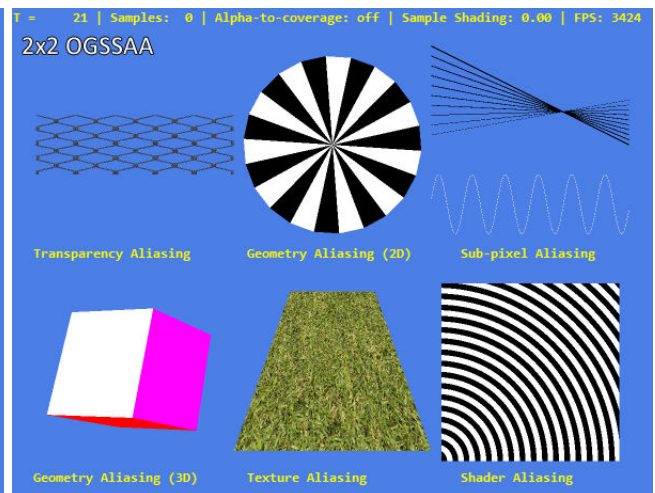
(c) 8x MSAA + alpha-to-coverage



(d) 2x1 OGSSAA



(e) 1x2 OGSSAA



(f) 2x2 OGSSAA

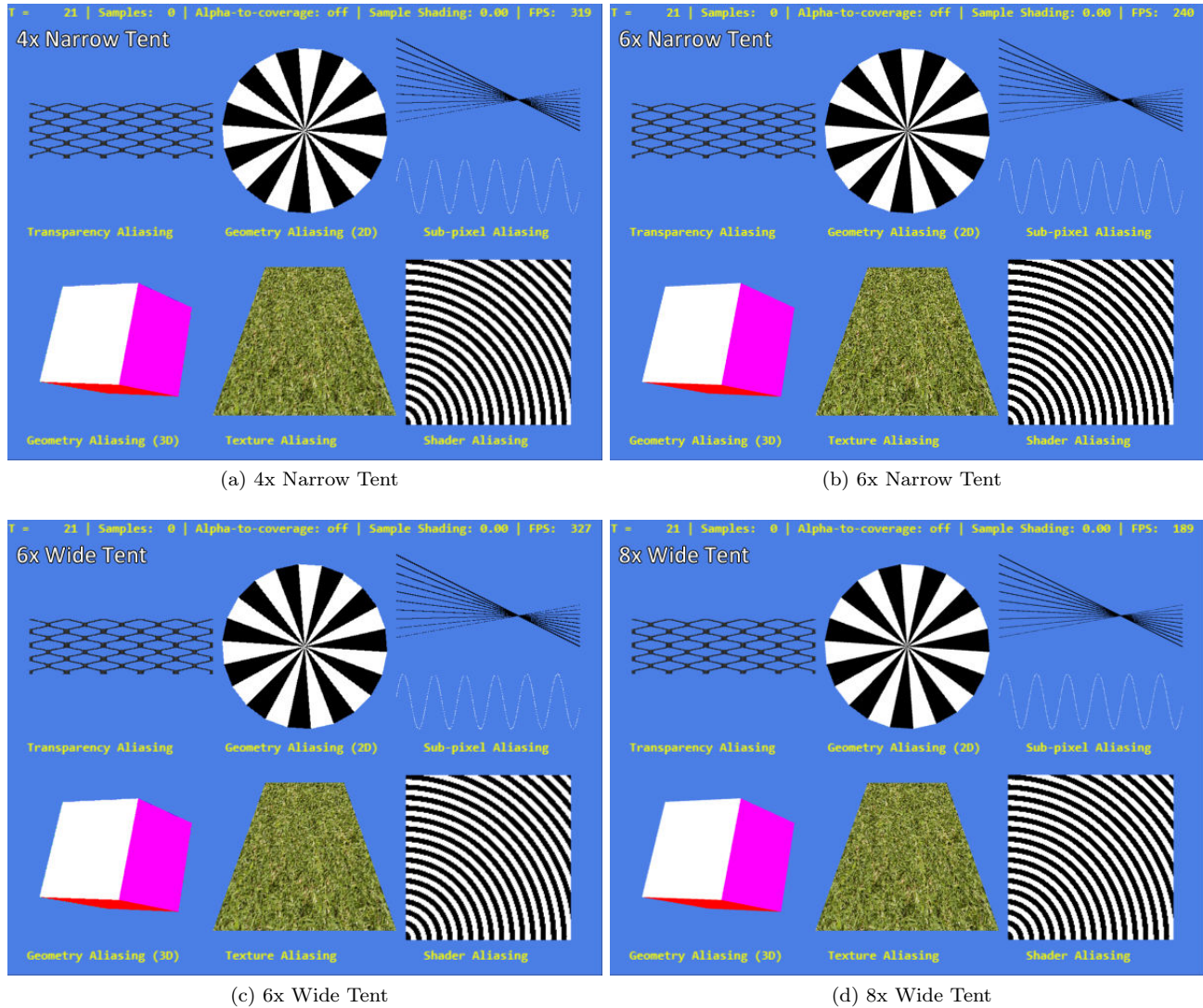


FIGURE A.7 – Gestion des différentes formes d'aliasing par les différentes méthodes d'anti-aliasing à échantillonnage.

A.4 Techniques d'anti-aliasing analytiques

Si les techniques basées sur l'échantillonnage sont intuitives et donnent de bons résultats si le nombre d'échantillons est assez élevé, elles restent gourmandes en ressources. D'autres méthodes ont donc été étudiées. Celles-ci ne génèrent d'image d'une scène qu'avec un seul échantillon par pixel (et présentant donc certainement de l'aliasing) puis détectent les zones problématiques et tentent de les corriger a posteriori.

A.4.1 Introduction et références

Bien qu'ayant récemment été popularisées [Reshetov 2009], la méthode d'anti-aliasing morphologique (MLAA) et la correction d'image par l'analyse ne sont pas une nouveauté [Bloomenthal 1983]. Voici traduite la description qu'en donne Jules Bloomenthal dans son article pour la conférence SIGGRAPH : « Un bord apparaît comme un escalier s'il est échantillonné ponctuellement pour que sa représentation matricielle soit projetée sur un écran. Cet artefact d'aliasing commun survient souvent dans le cas d'images générées par ordinateur à l'aide d'algorithme 2D ou 3D. L'information précise sur le bord n'est souvent plus disponible

mais, à partir de l'ensemble de segments verticaux et horizontaux formant l'escalier, une approximation du bord original pour être déduite avec une précision au-delà de celle du raster (*note personnelle : responsable de la rasterisation*). Il en résulte un lissage de l'effet escalier. Entre autres applications, il devient possible de recolorer les pixels croisant ces bords, par la même supprimant l'aliasing que ces derniers affichent. »

La première variante de cette technique pour le temps réel scanne des paires de lignes et de colonnes dans l'image, ce qui la rendait candidate à une implémentation matérielle [Isshiki 1999]. De façon générale, toutes les méthodes d'anti-aliasing purement analytiques se font en trois étapes :

1. Détecter les discontinuités d'une image.
2. Reconstruire les formes géométriques à partir des motifs de discontinuités.
3. Remélanger les couleurs autour des pixels à l'intersection avec les bords, réduisant ainsi l'aliasing.

Les différents filtres d'anti-aliasing analytiques existants diffèrent seulement sur la façon dont chacune de ces étapes est implémentée.

A.4.2 Détection de discontinuités

La technique la plus simple et la plus commune pour détecter les discontinuités est tout simplement d'examiner la mémoire tampon (buffer) stockant les couleurs rendues au final. Si la différence en couleur entre deux pixels adjacents (leur distance) est supérieure à une valeur seuil, alors il y a discontinuité. Ces distances sont souvent calculées à partir de modèles de couleurs comme HSL (Hue, Saturation, Lightness) qui sont plus proches de la vision humaine que RGB (Red, Green, Blue). La figure 8 montre un exemple d'image avec les discontinuités détectées.

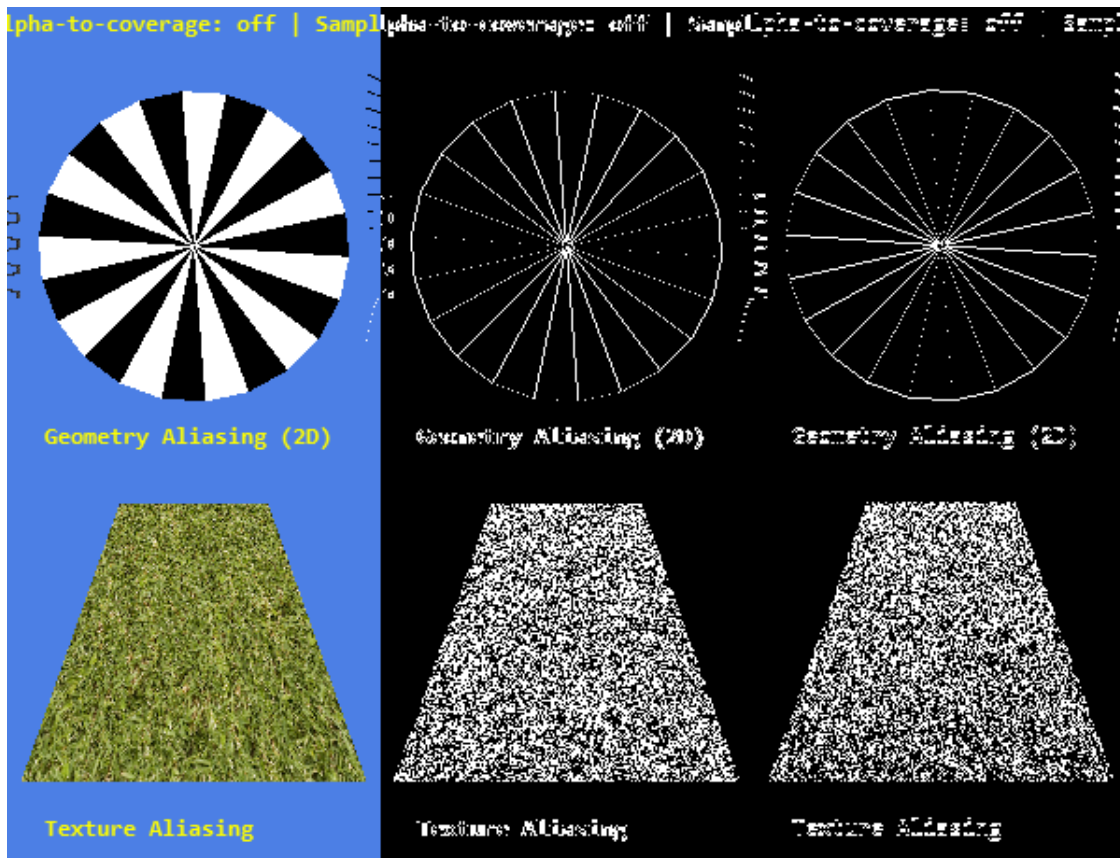


FIGURE A.8 – Détection de discontinuités dans le buffer de couleur. A gauche : image sans AA. Au centre : discontinuités horizontales. A droite : discontinuités verticales.

Pour accélérer la détection des discontinuités, ou réduire le nombre de faux positifs (comme au sein d’une texture ou autour du texte sur la figure 9), d’autres buffers générés pendant le rendu peuvent être utilisés. Par exemple, deux éléments peuvent se chevaucher et donc, pour savoir quels éléments sont visibles, il est possible d’enregistrer au fur et à mesure leur profondeur dans un emplacement mémoire, le Z-buffer. Ainsi, si un pixel doit écraser un autre pixel déjà existant, on vérifie grâce au Z-buffer que le premier est plus proche de la caméra que le second, le pixel étant écrasé et le Z-buffer mis à jour avec la nouvelle valeur de profondeur le cas échéant. Puisqu’il stocke l’information de profondeur dans une scène pour chaque pixel, ce buffer peut donc être utilisé pour détecter les bords extérieurs d’un objet 3D. D’autres buffers sont parfois utilisés, selon les besoins. Dans le cas d’images SEM qui sont la plupart du temps en échelles de gris, l’information de profondeur et de « couleur » sont toutes deux contenues dans l’intensité de chaque pixel, la détection des discontinuités dans une image en échelles de gris se fait donc directement à partir de l’intensité des pixels.

A.4.3 Reconstruction des bords des motifs et mélange des couleurs

La façon dont les motifs sont reconstruits à partir des discontinuités dépend des méthodes d’anti-aliasing analytique mais elles exécutent toutes une forme ou une autre de reconnaissance de formes sur les discontinuités verticales et horizontales pour identifier l’effet « escalier ». La figure 9 montre comment MLAA tel que décrit par Reshetov reconstruit les bords des motifs.

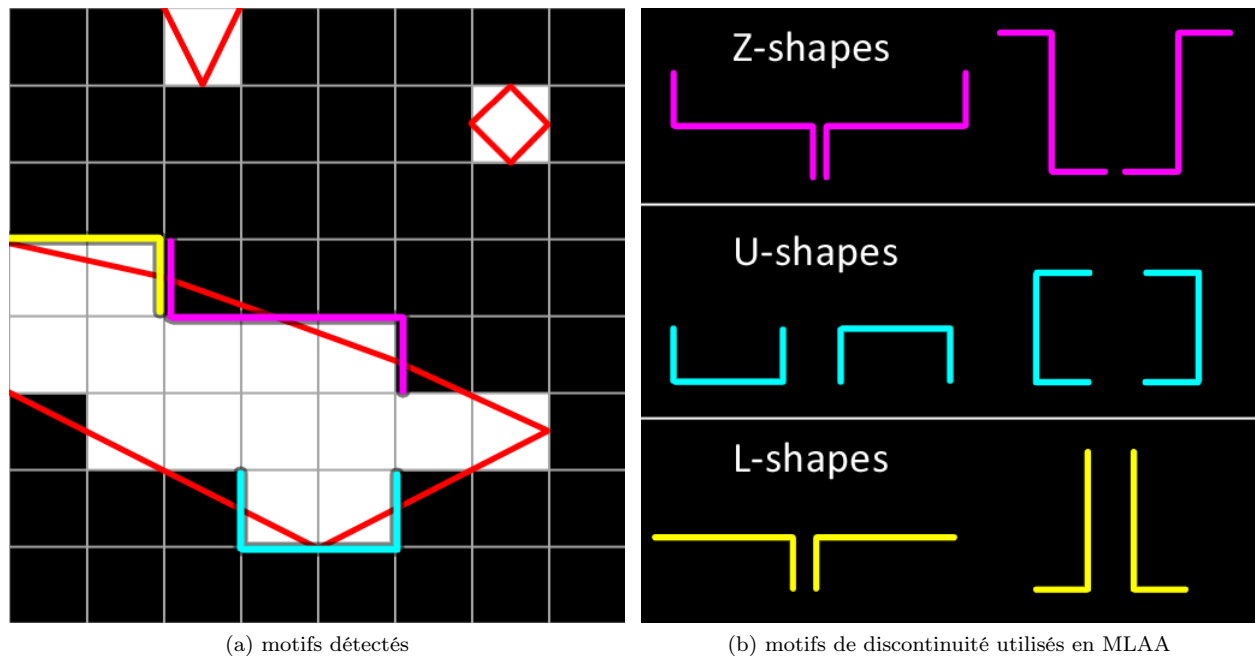


FIGURE A.9 – Les motifs utilisés par MLAA et les formes reconstruites associées

Une fois les formes géométriques reconstruites, il est possible de calculer les contributions des pixels adjacents pour recolorer chaque pixel concerné et donner une apparence sans aliasing à l’image.

A.4.4 Avantages and désavantages de l’ anti-aliasing analytique

Les méthodes d’anti-aliasing analytiques ont plusieurs avantages sur les méthodes à échantillonnage. Sur des bords correctement détectés, elles sont comparables à ces dernières avec un grand nombre d’échantillons, pour une fraction du coût en ressources. De plus, elles restent applicables dans de nombreux scénarios dont celui qui nous intéresse : les images SEM.

Pourtant, un problème inhérent à ces méthodes vient du fait qu’elles sont basées sur un seul échantillon par pixel : elles sont impuissantes face à de l’aliasing de sous-pixel. En effet, si une structure de pixels comme

celles de la figure 2 présente des coupures, l'algorithme n'a aucune moyen de savoir que ce groupe de pixels discontinus devait à l'origine former une ligne. Il reste alors deux solutions : flouter toute l'image pour réduire l'aliasing apparent mais au prix de tous les détails, ou bien se concentrer sur la réduction des effets d'escalier en laissant l'aliasing au niveau des sous-pixels tel qu'il est.

Un autre problème est le faux positif. Si une portion de l'image est identifiée comme un bord crénelé (montrant de l'aliasing), mais n'est pas un bord, la portion va être distordue par la recoloration (blending). C'est très clairement visible sur les textes par exemple et demande à nouveau un compromis : une détection des bords des motifs plus conservative entraine moins de faux positifs mais laissera des vrais positifs non traités. En revanche, augmenter le seuil pour la détection afin d'inclure ces bords non traités va aussi résulter en faux positifs. Ces problèmes sont impossibles à éliminer complètement étant donné que l'anti-aliasing analytique par principe essaye d'extrapoler plus d'informations d'une image rasterisée qu'il n'y en a de réellement disponible.

Problème important lui aussi, la reconstruction des bords par ces méthodes peut être très différente au moindre pixel d'écart. C'est pourquoi les effets de clignotement et toute instabilité temporelle de l'image peut être augmentée et même introduite par une méthode analytique d'anti-aliasing comme un seul pixel instable dans l'image originale peut forcer le clignotement d'une ligne entière sur l'image retraitée. Si dans le cas d'une observation au SEM le clignotement n'est pas un problème (vu que les images sont généralement regardées séparément), la sensibilité de la reconstruction à une différence d'un seul pixel confirme que l'application d'un algorithme d'anti-aliasing de façon générale ne changera rien à l'incertitude de la mesure des CD mais permettra seulement d'améliorer la robustesse de la méthode de détermination des dimensions par seuil.

La figure 10 illustre les forces et les faiblesses de ces méthodes analytiques (FXAA et SMAA 1x ici, ce dernier étant considéré comme le meilleur algorithme purement analytique en temps réel à échantillon unique).

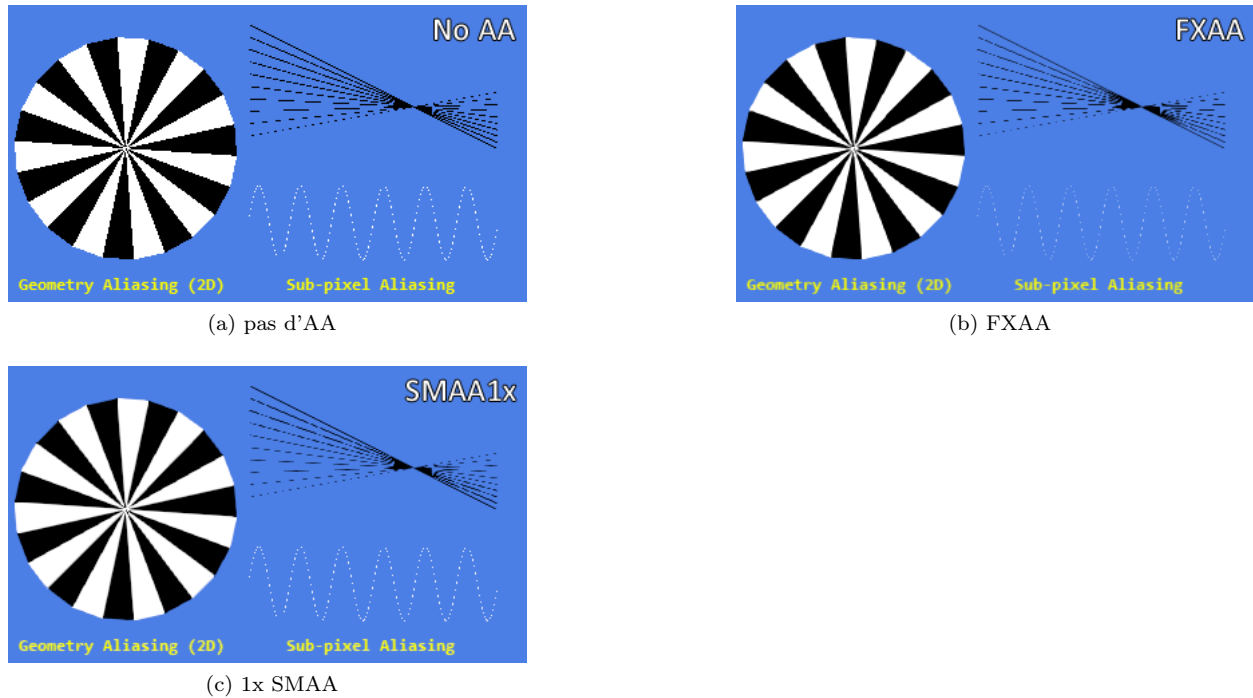


FIGURE A.10 – Méthodes d'anti-aliasing analytiques

A.4.5 Comparaison des méthodes d'anti-aliasing analytiques

La figure 11 compare les résultats obtenus par FXAA, SMAA 1x aux images vues à la comparaison précédente : référence, sans aucun anti-aliasing, 4xMSAA, 4xSGSAAA.

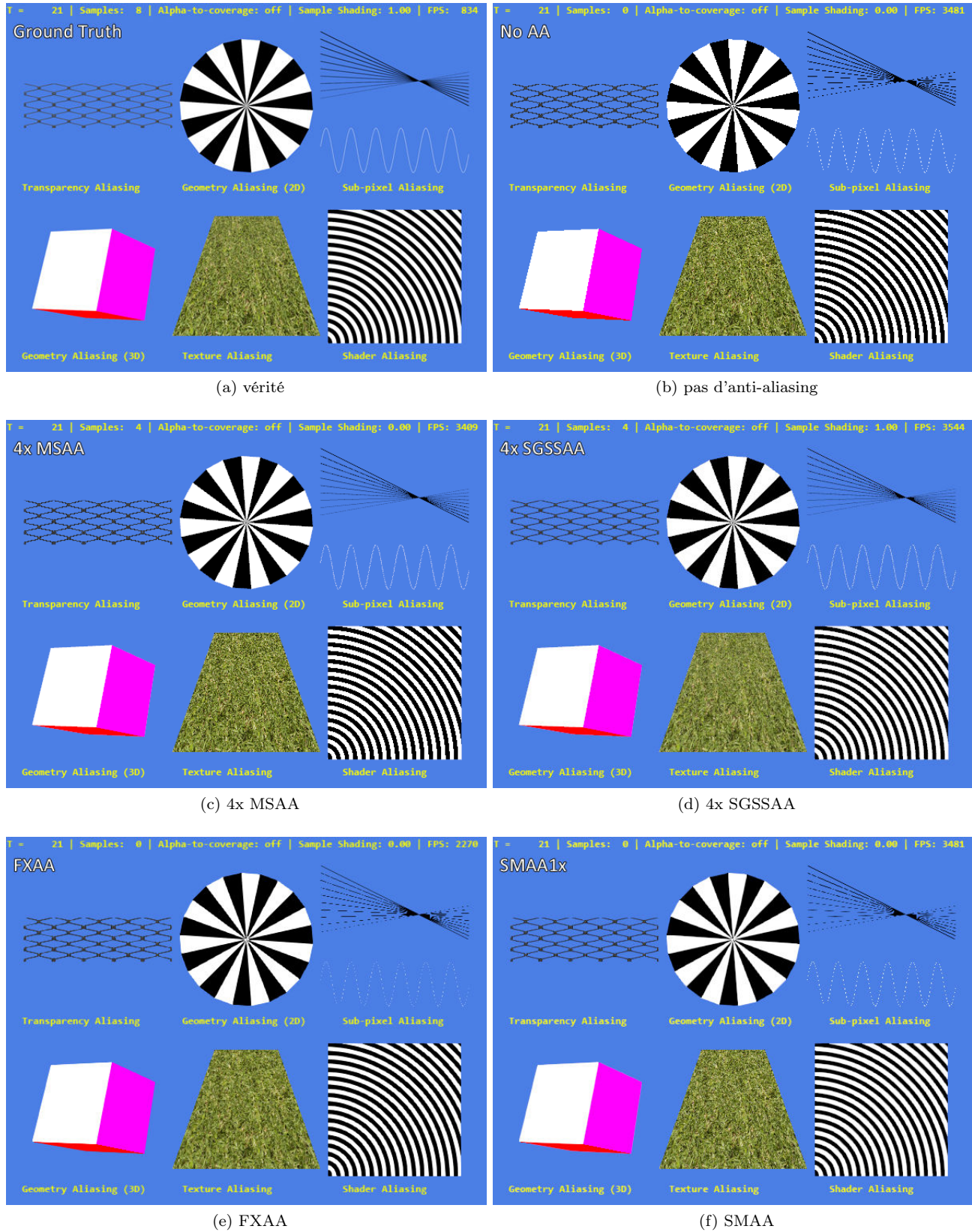


FIGURE A.11 – Gestion des différentes formes d'aliasing par différentes méthodes d'anti-aliasing analytiques et à échantillons.

Remarquons que contrairement à MSAA, les méthodes analytiques traitent de la même façon les artefacts dus à la géométrie, transparence ou une évaluation de shader puisque tous les bords sont traités équitablement. Ceci s'applique aux bords des lettres dans un texte à l'écran aussi malheureusement mais ce n'est pas un problème dans le cas qui nous intéresse.

Les deux méthodes échouent sur les cas de sous-pixels mais la façon de les gérer diffèrent entre elles : SMAA1x choisit de ne pas affecter les pixels blancs de la sinusoïde tandis que FXAA choisit de les relier avec leur environnement. Ce type d'artefact étant rare en imagerie SEM, la méthode la plus adéquate sera choisie au cas par cas.

Enfin, SMAA1x produit un résultat plus proche de la « vérité », dû à une reconstruction et une étape de remélange décrites dans le papier de Jimenez &al. sur SMAA [Jimenez 2012].

A.5 Conclusion sur l'anti-aliasing

Cette annexe a permis d'expliquer ce qu'était l'aliasing, les différents types d'artefacts que cela peut produire et enfin les méthodes développées pour le traiter. La méthode la plus adéquate pour traiter des images SEM dépendra en grande partie du type d'aliasing qui l'affecte : un aliasing géométrique pourra être traité avec toute méthode. Les méthodes analytiques offrent des résultats équivalents aux méthodes basées sur de nombreux échantillons mais à un coût de calcul nettement moindre à l'exception de l'aliasing de sous-pixel où elles sont impuissantes. Les méthodes à échantillonnage étant prévues pour fonctionner durant le rendu d'une image et non pas sur le fichier image donné par le logiciel du SEM, il est nécessaire de convertir cette image en une forme qui puisse être exploitée par les shaders, d'une façon très similaire aux post-traitements rencontrés dans nombre de moteurs graphiques modernes. Cet effort pourra être mené si la situation le justifie. Enfin, il faudra se méfier des méthodes et filtres ayant tendance à flouter l'image sur une large zone, ce qui risquerait d'encore réduire la précision des mesures de CD qui autrement ne serait pas affectée par un traitement d'anti-aliasing (en bien comme en mal).

Bibliographie

- [Reshetov 2009] A. Reshetov, Morphological antialiasing, Proceedings of the Conference on High Performance Graphics 2009 HPG '09, New York, NY, USA, 2009, pp. 109–116.
- [Bloomenthal 1983] J. Bloomenthal, Edge Inference with Applications to Antialiasing', ACM SIGGRAPH Comput. Graph., vol. 17, no. 3, pp. 157–162, Jul. 1983.
- [Isshiki 1999] T. Isshiki and H. Kunieda, Efficient anti-aliasing algorithm for computer generated images, Proceedings of the 1999 IEEE International Symposium on Circuits and Systems ISCAS '99, Orlando, FL, 1999, vol. 4, pp. 532–535.
- [Jimenez 2012] J. Jimenez, J. I. Echevarria, T. Sousa, and D. Gutierrez, SMAA : Enhanced Subpixel Morphological Antialiasing, Comput. Graph. Forum, vol. 31, no. 2pt1, pp. 355–364, May 2012.

Annexe B

Reconstruction d'image et super-résolution

Une autre famille d'approche que l'anti-aliasing pour la reconstruction d'image est la super-résolution. En effet, si l'aliasing est plus marqué à faible résolution, augmenter cette dernière a pour effet de réduire l'aliasing.

Il existe essentiellement trois moyens d'améliorer la résolution d'une image :

- augmenter le nombre de pixels par unité de surface,
- augmenter la taille de la puce (détecteur),
- utiliser des techniques de super-résolution (combinaison de plusieurs images basse résolution pour former une image haute résolution).

Passons en revue les avantages et les inconvénients de chacune de ses approches.

	réduire la taille des pixels	taille de la puce	super-résolution
Avantages	Augmente la résolution spatiale	Augmente la résolution spatiale	Peu coûteuse Permet l'utilisation de matériel d'imagerie basse résolution
Inconvénients	Introduit un bruit supplémentaire. Réduit l'intensité lumineuse reçue.	Peut être très coûteux.	Dépendant de la méthode utilisée : artefacts, coûteux en temps de calcul, taux d'erreur, etc...

TABLE B.1

N'ayant pas accès ni au matériel ni aux microcodes (firmwares) embarqués dans le SEM Hitachi S5000, le choix par défaut sera donc l'utilisation de techniques de super-résolution. Ces techniques sont réparties en deux familles : celles à base d'images multiples (multi-frames) et celles à base d'images uniques (single-frame). Nous allons nous concentrer sur les techniques de super-résolution à base d'images uniques. Il est à noter qu'à partir d'images uniques, il n'est pas possible de créer de l'information et donc d'augmenter la résolution : parler de techniques de super-résolution à image unique est un abus de langage accepté dans ce domaine. Le principe commun à ces techniques est de retirer un maximum d'information de l'image basse résolution et de reconstruire à partir de ces morceaux d'informations et d'éléments extérieurs (souvent appris, nous reviendrons dessus) une image plausible.

B.1 La reconstruction d'image et super-résolution d'image unique

Le problème de reconstruction d'image et de super-résolution d'image unique [Irani 1991][Park 2003] fait encore de nos jours l'objet de nombreuses publications. La difficulté est que le problème de reconstruction d'image est un problème inverse sous-déterminé : les différents facteurs à l'origine de l'image à reconstruire sont inconnus et ne peuvent donc pas être rigoureusement inversés. Une reconstruction parfaite est donc impossible, mais de très bonnes approximations peuvent être obtenues. La plupart des méthodes récentes montrant les meilleurs résultats sont basées sur des exemples et exploitent des similitudes entre différentes parties de la même image [Freedman 2011][Glasner 2009][Danielyan 2008][Yang 2013] ou bien apprennent des fonctions dites de mapping (cartographie) d'exemples d'images externes de basse et haute résolution [Bevilacqua 2012][Chang 2004][Timofte 2013].

B.1.1 Introduction aux techniques existantes

La méthode dite de sparse coding est très utilisée [Yang 2010] et est représentative de ces techniques de super-résolution d'image unique basées sur des exemples externes. Cette méthode implique différentes étapes : tout d'abord, des parcelles de l'image basse résolution se recouvrant partiellement sont densément extraites et subissent un premier traitement (on soustrait la valeur moyenne de l'intensité des pixels). Ces parcelles sont ensuite encodées dans un dictionnaire basse résolution. Le signal est représenté comme une combinaison linéaire éparsée (un nombre arbitraire de coefficients sont nuls) des différents atomes du dictionnaire, ce qui requiert dans la plupart des cas une période d'apprentissage de l'algorithme afin de choisir la combinaison

la plus optimisée possible. Ces coefficients éparses sont ensuite réutilisés pour reconstruire les différents atomes du dictionnaire haute résolution. Les parcelles ainsi reconstruites sont ensuite réagencées telles qu'elles étaient à l'origine (c'est à dire en se recouvrant partiellement) pour produire l'image finale reconstruite. Ces méthodes requièrent généralement des optimisations poussées de la génération des dictionnaires et au niveau de l'apprentissage par l'algorithme parce qu'elles reposent sur des matrices éparses (sparse matrices) qui sont très coûteuses en bande passante et donc en temps de calcul selon la résolution souhaitée.

B.1.2 Algorithmes d'apprentissage et réseaux de neurones

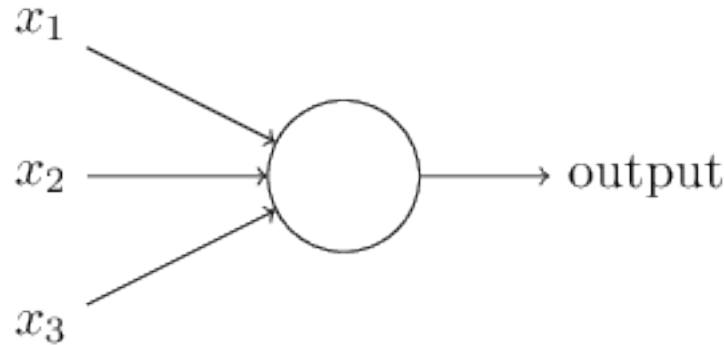
B.1.2.1 L'apprentissage d'une machine

Dans le domaine des intelligences artificielles, il est en général souhaité de faire « apprendre » à une machine la tâche que l'on souhaite la voir exécuter. Cette capacité d'apprentissage est issue de la théorie de l'apprentissage statistique qui a été exhaustivement décrite dans la littérature [Cucker & Smale]. Bien qu'un certain bagage mathématique soit nécessaire pour mettre au point une intelligence artificielle capable d'apprendre, le principe sous-jacent peut être décrit sans faire appel à ces connaissances. Lorsqu'une personne (ou une machine) se voit poser un problème, elle reçoit des informations en entrée et doit produire un résultat en sortie qui doit être le plus proche possible de la solution attendue au problème (idéalement la solution exacte). Pour ce faire, la personne (ou machine) va utiliser un modèle en suivant un certain nombre de règles et de paramètres qui prendra les informations en entrée et fournira un résultat en sortie. Le résultat en sortie est ensuite comparé à la solution attendue et une erreur est estimée. Les paramètres du modèle sont alors ajustés afin de produire un autre résultat qui sera à son tour comparé à la solution, indiquant une autre erreur, les paramètres sont donc à nouveau ajustés et ainsi de suite jusqu'à ce que l'erreur soit minimisée. Le modèle utilisé pour donner une solution est en général l'algorithme principal nécessitant un apprentissage, l'algorithme d'apprentissage en lui-même s'assure que l'algorithme principal reçoit suffisamment de données indépendantes en entrée (on apprend mieux en faisant des exercices différents qu'en faisant mille fois le même exercice), compare les sorties du modèle avec les solutions connues et modifie en conséquence les paramètres du modèle.

B.1.2.2 Perceptrons et réseaux de neurones

Les travaux fondateurs du domaine de l'intelligence artificielle ont été effectués dans les années 1940 par Warren McCulloch et Walter Pitts. Leurs travaux ont servi de base à ceux de Frank Rosenblatt qui développa dans les années 50 le modèle des perceptrons qui furent la première forme connue de réseaux de neurones. Bien qu'aujourd'hui peu utilisés (le modèle de neurones le plus fréquent étant les neurones sigmoïdes), ils offrent une excellente introduction à la façon dont un réseau de neurones fonctionne et permettent de consolider les explications sur le principe de fonctionnement d'une intelligence artificielle. Pour une introduction didactique mais complète aux réseaux de neurones de différents types, une lecture recommandée est : <http://neuralnetworksanddeeplearning.com/chap1.html> . Les figures suivantes sont issues de cette page.

Un neurone est un modèle mathématique qui reçoit des entrées et une sortie (qui peut être dupliquée) comme représenté sur la figure 1. A chacune des entrées du neurone est associé un poids w . Le neurone calcule la somme des entrées x pondérées par leur poids w respectifs. Si la valeur de la somme de cette somme est en-dessous d'un certain seuil b , la sortie du neurone dans le cas d'un perceptron sera 0. Si la somme est supérieure à b , alors la sortie du perceptron est 1. La différence principale entre un perceptron et les neurones sigmoïdes utilisés de nos jours vient de là : la sortie de ces derniers peut prendre n'importe quelle valeur entre 0 et 1 et le moindre changement dans les poids engendre une modification de la sortie du neurone (pour plus de détails se référer au site donné plus haut).

FIGURE B.1 – Principe d'un neurone (<http://neuralnetworksanddeeplearning.com/chap1.html>).

Exemples de fonctionnement d'un réseau de neurones à base de perceptrons.

Exemple 1 : le thésard

Il est tard le soir et un thésard doit rédiger un manuscrit de thèse depuis très tôt le matin. La décision à prendre est : faut-il continuer de travailler ou s'arrêter ? Pour prendre cette décision, les réponses aux questions suivantes vont servir d'entrées :

1. Etes-vous fatigué ? On posera $x_1 = 0$ si oui et $x_1 = 1$ si non.
2. Etes-vous en avance sur les prévisions ? On posera $x_2 = 0$ si oui et $x_2 = 1$ si non.
3. Avez vous envie d'arrêter pour ce soir ? On posera $x_3 = 0$ si oui et $x_3 = 1$ si non.

A chacune de ces entrées, nous devons associer un poids. Pour l'entrée 1, il n'y a pas de fatigue qui compte donc $w_1 = 10$ (un poids important représente une réponse décisive). Pour l'entrée 2, même si l'entrée sera toujours égale à 1, la réponse est critique donc $w_2 = 15$. Pour l'entrée 3, l'opinion du thésard sur le sujet a peu d'importance : $w_3 = 1$. Pour la prise de décision, le seuil b sera posé à 1 : si le résultat en sortie du réseau de neurones est supérieur ou égal à 1, alors le thésard doit continuer de travailler. Sinon, il peut se reposer. On voit rapidement qu'étant donné les poids w_1 et w_2 élevés, si une seule de ces entrées vaut 1, la somme pondérée dépassera le seuil de 1 et la sortie sera donc 1 (le thésard continue de travailler). Si sur un malentendu ces deux entrées sont nulles, alors l'entrée x_3 déterminera la décision : si $x_3 = 0$, le thésard peut aller dormir mais pas trop, si $x_3 = 1$, il peut continuer de travailler puisqu'il n'a pas envie de s'arrêter.

Exemple 2 : détection de bord

Pour détecter un bord sur une image, il suffit par exemple de comparer chaque pixel avec ses voisins immédiats : si un pixel est blanc et un de ses voisins noir, alors il fait partie d'un bord. L'implémentation est assez simple : chaque pixel est connecté à un perceptron qui reçoit en sus les valeurs des pixels voisins. Comme un pixel est entouré de 8 pixels voisins, les poids peuvent être attribués de la façon suivante : 8 pour le pixel central, -1 pour chaque pixel adjacent. Ces interconnexions sont répétées pour chaque pixel et les bords de l'image seront traités séparément. La somme pondérée des entrées est ensuite comparée à un seuil de 0.5 : si tous les pixels sont de même couleur (blanc ou noir), alors la somme vaut 0 et le résultat sera « ce n'est pas un bord » ; si un seul des pixels adjacents est d'une couleur différente, alors la somme pondérée sera supérieure ou égale à 1, avec un résultat en sortie « bord détecté ».

B.1.2.3 Réseaux de neurones convolutionnels pour la super-résolution

Les réseaux de neurones présentés plus tôt sont volontairement très simples, sont composés de perceptrons au lieu de neurones sigmoïdes et ne comportent qu'une seule couche en dehors des entrées/ sorties. Pour cette raison, les décisions qui peuvent en être extraits sont très simples et d'une utilité modérée. En rajoutant des couches intermédiaires (appelés couches cachées ou hidden layer), il est possible d'augmenter drastiquement la complexité du réseau de neurones et d'effectuer des prises de décision bien plus élaborées. Par convention, les niveaux d'entrée et de sortie sont représentés par une couche de neurones, ce qui signifie que le réseau le plus

simple (ceux présentés) seront représentés par trois couches, tandis que les plus complexes auront davantage de couches intermédiaires (cf. figure 2). En pratique, il existe de nombreux types de réseaux de neurones. Celui qui nous intéressera est le modèle du réseau de neurones convolutionnels (convolutional neural network ou CNN) développés initialement par Yann LeCun [<http://yann.lecun.com/ex/research/>]. Une description de ces réseaux de neurones particuliers pour des applications en intelligence artificielle est disponible [Assael 2015].

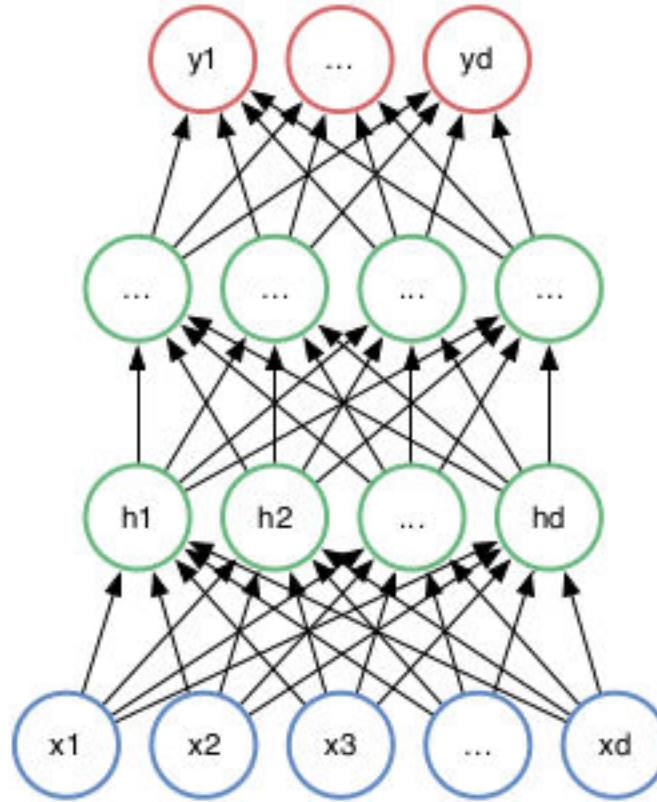


FIGURE B.2 – Schéma d'un réseau de neurones plus complexe [Assael 2015]

Les techniques de sparse coding présentées plus tôt sont un cas particulier de réseaux de neurones convolutionnels, ces derniers peuvent donc être conçus pour résoudre le problème de super-résolution à image unique et l'algorithme d'apprentissage peut prendre en charge l'optimisation des différentes couches de ce réseau de neurones [Dong 2014]. L'approche proposée par Dong & al a été implémentée en langage C principalement et portée sur GPU grâce à OpenCL. Les résultats sont présentés sur la figure 3 avec un agrandissement du même trou sans reconstruction et avec reconstruction.

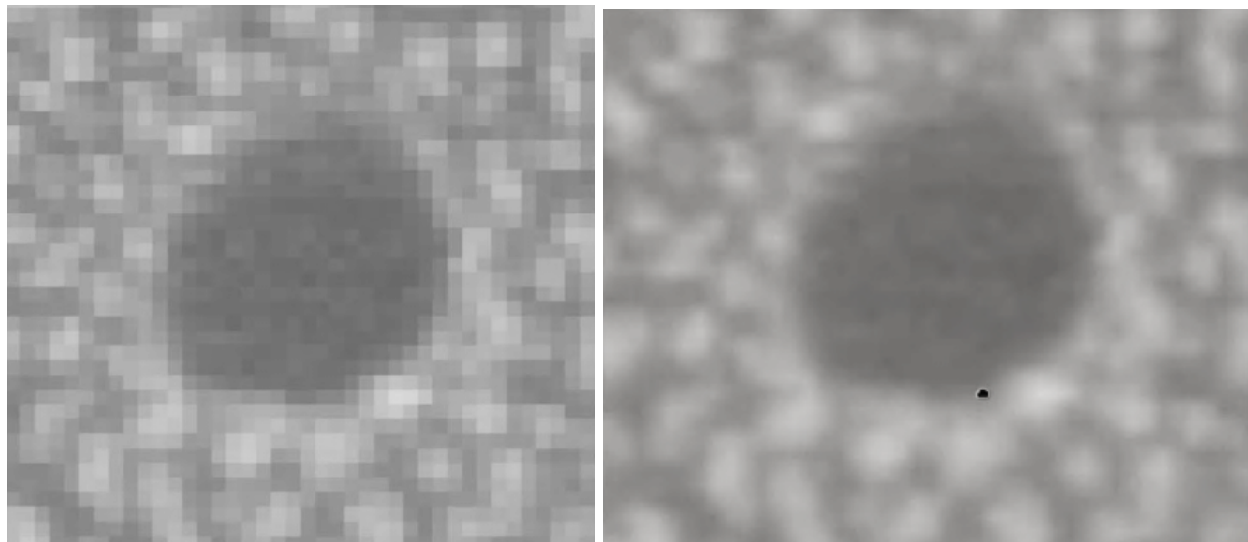


FIGURE B.3 – Agrandissement de l'image SEM au niveau d'un même trou de contact (à gauche) sans traitement, (à droite) après traitement par réseau de neurones convolutionnel tel que proposé par Dong & al.

Bibliographie

- [Assael 2015] John-Alexander M. Assael, From Pixels to Torques : Policy Learning using Deep Dynamical Convolutional Networks, Master Thesis, Imperial College London Department of Computing, September 2015, p.31-42.
- [Bevilacqua 2013] Marco Bevilacqua, Aline Roumy, Christine Guillemot, Marie-Line Alberi Morel. Super- resolution using Neighbor Embedding of Back-projection residuals. 18th International Conference on Digital Signal Processing (DSP), Jul 2013, Fira, Santorini, Greece. 2013.
- [Chang 2004] Hong Chang ; Dit-Yan Yeung ; Yimin Xiong, "Super-resolution through neighbor embedding," in Computer Vision and Pattern Recognition, 2004. CVPR 2004. Proceedings of the 2004 IEEE Computer Society Conference on , vol.1, no., pp.I-I, June 27 2004-July 2 2004.
- [Cucker & Smale] F. Cucker, S. Smale, On the mathematical foundations of learning, Bulletin of the American Mathematical Society, Volume 39, Number 1, p. 1-49, article electronically published on October 5, 2001.
- [Danielyan 2008] A. Danielyan &al., Image and video super-resolution via spatially adaptive block-matching filtering, Proc. of 16th european signal processing conference, 2008.
- [Dong 2014] Chao Dong, Chen Change Loy, Kaiming He, Xiaoou Tang. Learning a Deep Convolutional Network for Image Super-Resolution, in Proceedings of European Conference on Computer Vision (ECCV), 2014
- [Freedman 2009] Freedman, Gilad, and Fattal, Raanan 2011. Image and Video Upscaling from Local Self-Examples. ACM Trans. Graph. 28, 4, Article 106 (August 2009), 11 pages.
- [Glasner 2009] Glasner, D., Bagon, S., Irani, M. : Super-resolution from a single image. In : ICCV. pp. 349–356 (2009).
- [Irani 1991] M. Irani &al., Improving Resolution by Image Registration, CVGIP : Graphical Models and Image Processing Vol.53, No.3, May, pp. 231-239, 1991.
- [Park 2003] Park, S. C. ; Park, M. K. ; Kang, M. G. (May 2003). "Super-resolution image reconstruction : a technical overview". IEEE Signal Processing Magazine 20 (3) : 21–36.
- [Timofte 2013] Timofte, R. ; De, V. ; Van Gool, L., "Anchored Neighborhood Regression for Fast Example-Based Super-Resolution," in Computer Vision (ICCV), 2013 IEEE International Conference on , vol., no., pp.1920-1927, 1-8 Dec. 2013.
- [Yang 2010] Jianchao Yang ; Wright, J. ; Huang, T.S. ; Yi Ma, "Image Super-Resolution Via Sparse Representation," in Image Processing, IEEE Transactions on , vol.19, no.11, pp.2861-2873, Nov. 2010.
- [Yang 2013] Jianchao Yang ; Zhe Lin ; Cohen, S., "Fast Image Super-Resolution Based on In-Place Example Regression," in Computer Vision and Pattern Recognition (CVPR), 2013 IEEE Conference on , vol., no., pp.1059-1066, 23-28 June 2013.

Annexe C

Anti-Aliasing et résolution

Le but de cette annexe est de discuter des avantages/ inconvénients des méthodes d'anti-aliasing et de super-résolution : est-il dans notre cas d'avoir un anti-aliasing efficace ou bien d'augmenter la résolution ?

Une question fondamentale est : existe-t'il une résolution à laquelle les effets d'aliasing deviennent suffisamment négligeables pour un algorithme ou l'oeil humain ? Si la réponse est variable selon l'algorithme, le système visuel humain est un détecteur d'aliasing impressionnant qui nous servira de référence et nous verrons dans un premier temps quelle résolution est nécessaire pour le duper. Ensuite, si une résolution élevée donne une meilleure précision qu'un algorithme d'anti-aliasing ayant tendance à flouter les bords des motifs, qu'en est-il de sa justesse ? Dans l'annexe 1, nous avons vu que la prise d'une image instantanée sur une scène en mouvement cause un certain nombre d'artefacts dont l'aliasing de texture, mais nous en verrons un autre très important : l'effet « stop-and-go ». Enfin, nous décrirons rapidement l'influence de ces deux types d'algorithme sur la robustesse statistique de la méthode de détermination des dimensions de nos trous de contact.

C.1 Oeil humain et aliasing

Un sujet récurrent en traitement de l'image est « quelle est la résolution d'un écran nécessaire pour que votre oeil ne puisse pas percevoir de crénelage ? ». Les informations qui vont suivre proviennent d'un post de John Hable [<http://www.filmicworlds.com/2015/08/28/visual-acuity-is-not-what-the-eye-can-see/>] dont les points clés qui nous intéressent vont être résumés. Souvent, les arguments sont les suivants :

1. L'oeil humain a une acuité visuelle d'un arc minute (1/60ème de degré).
2. Si un écran a une résolution excédant un arc minute, alors il excède l'acuité visuelle de l'oeil.
3. Donc il n'y aura plus d'effet de crénelage perceptible, et il est inutile d'avoir une résolution supérieure car l'oeil humain ne la percevrait pas.

C'est un sophisme, l'acuité visuelle n'est pas « ce que l'oeil peut voir » car comme nous allons l'expliquer ci-dessous, l'oeil est parfois capable de détecter certains motifs dont la résolution échappe à l'acuité visuelle. On parle alors d'Hyperacuité. Ainsi, la résolution d'un écran qui dépasserait tout ce que l'oeil peut voir doit surpasser l'hyperacuité, pas l'acuité visuelle.

C.1.1 Acuité visuelle

L'acuité visuelle est la distance minimale entre 2 points distincts de contraste maximum correctement discernés. En France, il est plus fréquent de rencontrer les dixièmes d'acuité que les minutes d'angle comme mesure de l'acuité visuelle. Une vision de 10/10 (dix dixièmes) par définition signifie que le voyant peut détecter un creux dans une ligne du moment que ce creux fait au moins une minute d'arc. Pour ces personnes, la distance mesurée entre les bâtonnets et les cônes de la rétine périphérique et surtout entre les cônes de la fovea (qui est peuplée exclusivement de cônes) correspond à 0.5 arc minute centre à centre. On retrouve ici la limite de Nyquist bien connue en traitement du signal. En effet, pour détecter un creux, trois cônes sont nécessaires : un cône « 0 » entre deux cônes « 1 » pour simplifier. Le plus petit détail pouvant être résolu est donc la distance centre à centre entre ces deux cônes « 1 » soit $2 \times 0.5 = 1$ arc minute comme le prédit la limite de Nyquist.

Afin d'estimer votre acuité visuelle, la figure 1 présente différents types de croix : pleines ou fragmentées. Ecartez-vous de l'image jusqu'à ce que vous ne soyez plus capable de distinguer les différents types de croix : cette distance dépend directement de votre acuité visuelle et est la distance à laquelle vous n'arrivez plus à distinguer les pixels individuellement.

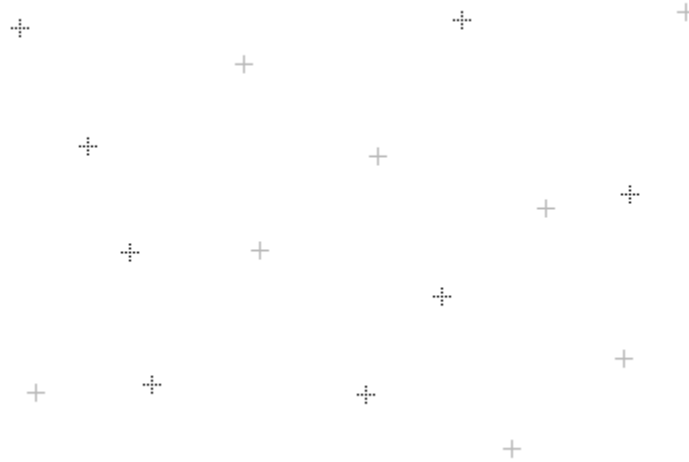


FIGURE C.1 – Détermination de l’acuité visuelle : exemple des croix

C.1.2 Crénelage de bord

La figure 2 est un exemple très classique pour démontrer un exemple d’hyperacuité qui est le phénomène d’acuité visuelle vernier (qui représente le seuil de sensibilité au décalage, ou aliasing ici). Dans cette image, tous les décalages sont d’un pixel et visibles à courte distance. A distance suffisante, l’oeil humain va finir par ne plus pouvoir distinguer les décalages (pour les plus marqués, il faut bien s’écarter de 3 mètres au moins...).

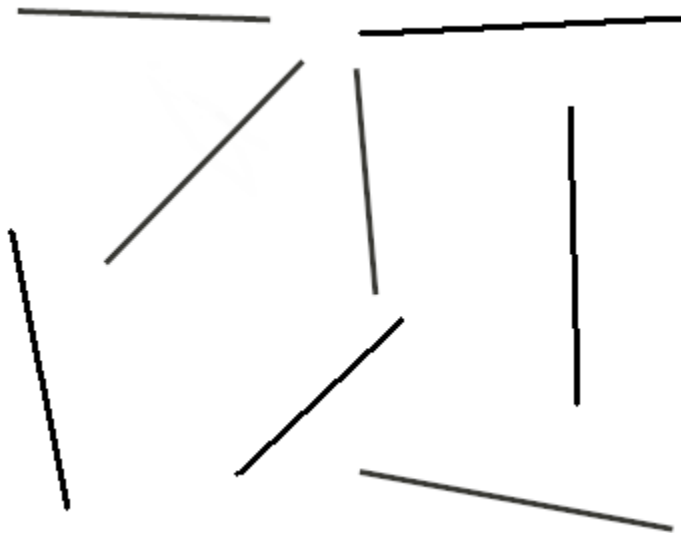


FIGURE C.2 – Démonstration de l’hyperacuité de l’oeil humain : sensibilité aux décalages

A cette distance, les décalages qui pouvaient encore être perçus étaient déjà bien au-delà de l’acuité visuelle normale (entre 5x et 10x plus précis). Ce résultat n’est pas une violation de la théorie du signal car le théorème de Shannon-Nyquist fait l’hypothèse d’aucune connaissance préalable : les fréquences ne sont reconstruites

qu'à partir d'échantillons et rien d'autre. Toutefois, s'il y a connaissance préalable de la structure d'un motif, alors il est possible d'extraire de l'information au delà des limites imposées par la résolution d'échantillonnage.

En pratique, dans le cas de l'hyperacuité, le cortex retrace l'image à partir de ses connaissances acquises. Il prend une décision informée sur ce qui doit être vu.

Conclusion : La combinaison œil + cerveau est capable de dépasser les limites imposées par le théorème de Shannon-Nyquist via une prise de décision se basant sur des connaissances acquises au préalable. Toutefois, la résolution nécessaire pour dépasser l'hyperacuité est de l'ordre de 0.1 minute d'arc : ce type de résolution est largement hors de portée des écrans actuels. Augmenter la résolution d'une image au-delà de la résolution native de l'écran (upsampling) est en outre à l'origine de nombreux artefacts et n'est donc pas souhaitable dans le cas de notre étude.

C.2 Aliasing, résolution et mouvement

Tout d'abord, notons que les techniques de reconstruction d'image par super-résolution à image unique sont très semblables dans leurs principes aux méthodes d'anti-aliasing analytiques comme l'anti-aliasing morphologique. En effet, les deux méthodes consistent à découper les images basse résolution en petits blocs de pixels qui vont être analysés et comparés avec un dictionnaire de formes haute résolution, substitués et enfin remélangés avec les pixels adjacents. C'est pourquoi ces deux types d'algorithmes nés d'approches pourtant différentes présentent les mêmes limites et artefacts. La comparaison qui a été faite entre les techniques d'anti-aliasing analytiques et celles basées sur l'échantillonnage s'étend aux algorithmes de super-résolution.

Dans cette partie, nous allons donc nous intéresser aux techniques d'anti-aliasing de type SSAA (super-sampling anti-aliasing, cf. annexe 1) versus une image à résolution élevée.

C.2.1 Justesse spatiale et résolution

Avec la méthode traditionnelle de rendu sur GPU à base de triangles et d'échantillons, la justesse spatiale n'est pas une fonction de la résolution uniquement : le nombre de niveaux d'intensité du pixel possibles lorsqu'un bord de motif se déplace dans un pixel joue un rôle crucial (cf. anti-aliasing « parfait » et techniques d'échantillonnage de l'annexe 1). En connaissant à l'avance les différentes variations d'intensité le long d'un bord, la vision humaine peut déduire la position du sous-pixel.

Considérons le bord d'un motif avec un décalage de sous-pixel inférieur à la moitié d'un pixel. Normalement, les échantillons traités par le GPU sont tous alignés en grille avec le centre des pixels (grid-aligned). Pourtant, on a vu qu'il était plus intéressant de pivoter cette grille de points d'échantillonnage pour avoir un motif d'échantillonnage plus éparse (ordered-sampling vs sparse-sampling, cf. annexe 1). Le problème alors est qu'avec cette nouvelle orientation, les points d'échantillonnage peuvent se trouver de part et d'autre du bord, ce qui va donner une apparence crénelée au motif.

Pour corriger ceci, un filtre (typiquement de 2 pixels de diamètre) est utilisé pour laisser passer les basses fréquences du signal (le crénelage est une haute fréquence). Ce filtre reconstruit l'image avec une justesse spatiale deux fois supérieure à l'originale au niveau des bords (2 intensités possibles au lieu d'une seule pour un mouvement au niveau du sous-pixel) mais au prix d'une réduction de la netteté de l'image d'un facteur 2. Timothy Lottes a illustré récemment ce principe en écrivant le shader disponible ici : <https://www.shadertoy.com/view/MtBXWw>.

Dans cet exemple (que nous reprenons sur la figure 3), plusieurs lignes de motifs identiques (tous les rectangles ont la même taille selon leur position dans la ligne) sont représentées. La première ligne est à résolution maximale, la suivante à la moitié de cette résolution (la moitié en hauteur et en largeur). Chaque paire de lignes a le même nombre d'échantillons traités. A faible résolution, il n'y a plus besoin de positionner les échantillons en grille afin d'augmenter les détails, ce qui permet de les ajuster pour une justesse spatiale maximale sur les extrémités à un coût très faible.

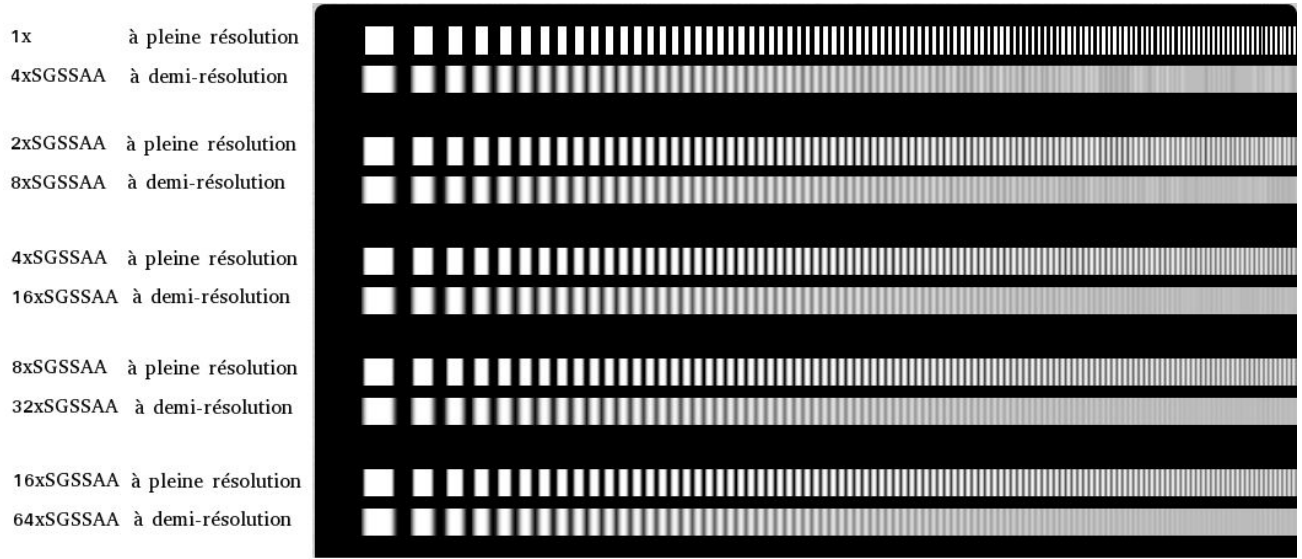


FIGURE C.3 – Mise en évidence des effets de la résolution et du SSAA sur la justesse spatiale (par Timothy Lottes)

Pour le même coût en échantillons traités, la basse résolution est deux fois plus juste spatialement. De plus, l'option basse résolution est quatre fois moins susceptible de montrer des artefacts du type « stop and go » sur les bords en mouvements qui détériorent la justesse spatiale dans le cas à haute résolution.

C.2.2 Application au cas des images SEM

La figure 3 permet de déterminer à partir de quel taux d'échantillonnage l'anti-aliasing offre des résultats satisfaisants en terme de justesse spatiale en fonction de la résolution. Ainsi, les résultats deviennent très intéressants à pleine résolution avec un anti-aliasing 8xSGSSAA ou plus. Etant donné qu'un seuil en intensité est utilisé pour déterminer les dimensions de nos trous de contact, le manque de netteté des bords peut être compensé par le choix du seuil.

Le gain en robustesse vient du fait que les pixels ont maintenant davantage de niveaux d'intensité possibles au niveau des bords. Ces niveaux supplémentaires permettent à un pixel qui n'aurait pas dû être filtré par la comparaison au seuil d'être considéré avec davantage de justesse. Ainsi, au lieu d'avoir une augmentation quasi-linéaire du diamètre moyen d'un trou en fonction du seuil, il apparaît une convergence vers la valeur la plus proche de la vérité en fonction de la taille du pixel (qui elle est déterminée par la résolution : cette dernière peut donc avoir un effet positif). La figure 4 présente le CD moyen mesuré sur une image ayant vu un traitement d'anti-aliasing 16xSGSSAA.

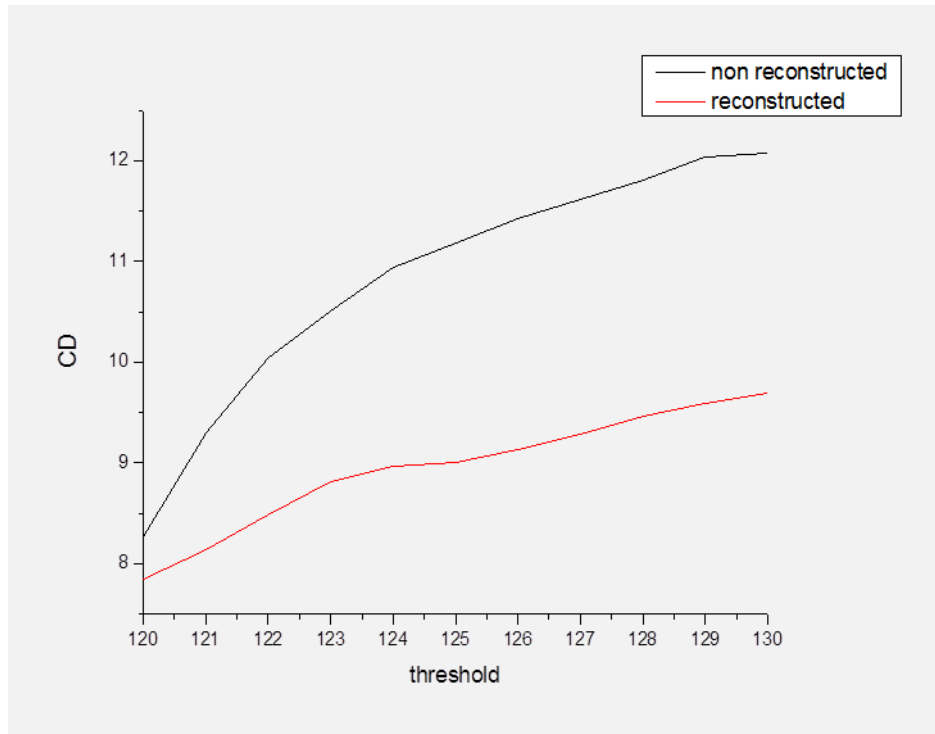


FIGURE C.4 – Impact de l'anti-aliasing sur le CD moyen déterminé en fonction du seuil d'intensité

L'anti-aliasing ici a le même impact que l'algorithme de reconstruction à image unique : celui-ci ne changeait en effet pas la résolution mais reconstruit les bords des motifs comme expliqué en début d'annexe 2. La remarque effectuée plus tôt sur la similitude des principes des algorithmes de reconstruction et d'anti-aliasing morphologique prend tout son sens. Si davantage de détails sont souhaités sur les filtres de reconstruction en général, l'article Siggraph de Don P. Mitchell et Arun N. Netravali en détaille les principes [Mitchell 1988].

C.3 Conclusion

Pour conclure, les images SEM n'étant que des « clichés » à un instant donné d'une zone observée sur un échantillon en mouvement (vibrations, gonflements sous le faisceau d'électrons, etc...), des artefacts comme ceux observés sur la figure 3 surviennent. Ces artefacts ainsi que l'aliasing géométrique dont ces images souffrent peuvent être traités par n'importe lequel des algorithmes présentés ici avec des compromis différents selon les cas. Par contre, dans le cas de super-résolution à images multiples où la résolution est véritablement augmentée, appliquer ce genre d'algorithme à des images SEM sans un traitement d'anti-aliasing adéquat n'a pas grand sens (cf. figure 3).

Enfin, tous les algorithmes de reconstruction et anti-aliasing introduisent leurs propres artefacts. Ces derniers peuvent être plus ou moins gênants selon le cas traité. Par exemple, un algorithme d'anti-aliasing peut donner d'excellents résultats sur des images SEM de trous de contact et échouer sur des images SEM de tranchées en vue de dessus car les artefacts rencontrés sont différents (cf. aliasing de texture, shader et sub-pixel dans l'annexe 1).

Nous espérons avoir donné suffisamment de compréhension des problèmes rencontrés afin que toute personne souhaitant résoudre des difficultés similaires puisse adapter et rechercher la solution qui convient le mieux à son cas.

Bibliographie

- [John Hable] <http://www.filmicworlds.com/2015/08/28/visual-acuity-is-not-what-the-eye-can-see/>
- [Timothy Lottes] <http://timothylottes.blogspot.fr/2015/10/resolution-vs-super-sampling-vs-motion.html>
- [Mitchell 1988] Don P. Mitchell, Arun N. Netravali, Reconstruction Filters in Computer Graphics, Computer Graphics, Volume 22, Number 4, August 1988